



Alain Magalhães Pereira

Licenciado em Ciências de Engenharia de Materiais

Deformação plástica severa por ECAP de ligas com memória de forma

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Materiais

Orientador: Doutor Francisco Manuel Braz Fernandes,
Professor Associado com Agregação, Faculdade de
Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Rui Jorge Cordeiro Silva
Arguente(s): Prof. Doutor Jorge Joaquim Pamies Teixeira
Vogal: Prof. Doutor Francisco Manuel Braz Fernandes
Vogal: Prof. Doutor Alexandre José da Costa Velhinho



**FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA**

Abril 2013

Deformação plástica severa por ECAP de ligas com memória de forma

Copyright © Alain Magalhães Pereira, 2013

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Ao meu filho Daniel

Agradecimentos

Não posso deixar de começar por agradecer o apoio do Dr. Karimbi Koosapa Mahesh que se encontra, hoje, num outro continente com a sua amada família. Não deixo de recordar em particular aquelas longas noites em frente ao equipamento de DRX e as nossas conversas no decorrer dos ensaios, que fizeram nascer uma amizade entre nós.

De seguida, desejo expressar o meu profundo agradecimento ao Prof. Dr. Francisco Manuel Braz Fernandes, o meu orientador, pela sua ajuda, pela sua infindável disponibilidade e clarividência. São poucos os que, como ele, conseguem discorrer sobre assuntos complexos. Poucos, como ele, têm o dom raro de tornar o que é complexo em simples. É um entusiasta, no melhor sentido da palavra, que leva consigo quem queira partir para essa viagem do questionar e do descobrir. Estou incomensuravelmente grato pela preocupação e simpatia que sempre teve para comigo.

Desejo manifestar o meu agradecimento ao Prof. Dr. Jorge Joaquim Pamies Teixeira que me acolheu na Secção de Tecnologia Industrial, do Departamento de Engenharia Mecânica e Industrial, da Faculdade de Ciências e Tecnologia. Desempenhou um papel fundamental ao aconselhar-me e a ajudar-me na preparação das peças para o ECAP. Começou ele próprio “a pôr as mãos na massa” e acabou por despender comigo, estou certo, mais tempo do que aquele que inicialmente previa, o que atesta bem da sua generosidade e amabilidade.

Um as palavras de agradecimento ao Sr. António Guinapo Campos e ao Sr. Paulo Manuel Gonçalves Magalhães, da Secção de Tecnologia Industrial, do Departamento de Engenharia Mecânica e Industrial, que se mostraram sempre disponíveis para me esclarecer e auxiliar,

Agradeço o apoio do *German Research Center Geesthacht* (GKSS), responsável pela linha de feixe do *High Energy Materials Science Beamline* (HEMSB) do acelerador PETRA III, da *Deutsches Elektronen-Synchrotron* (DESY), em Hamburgo.

Quero também agradecer ao Eng.º João Pedro de Sousa Oliveira que, estando por ali nos laboratórios do CENIMAT, esteve disponível para me ajudar nos momentos anteriores e decisivos do ECAP.

A todos aqueles que partilham de mais perto o meu quotidiano profissional, em particular a Cristina, a Domitília, a Maria João, o Bruno, o Edgar o meu agradecimento pelo seu apoio e amizade.

Ao Cavaco, ao Joaquim, ao Vítor, ao Hugo, à Barbara e todos os amigos que aqui não refiro, o meu obrigado pelo encorajamento e motivação dados para avançar e concluir esta etapa da minha vida.

Agradeço ao meu irmão a sua amizade e a sua capacidade em me providenciar a palavra certa no momento certo.

Agradeço ao meu pai e à minha mãe, que são o meu baluarte e Norte, pela confiança que sempre depositaram em mim.

Ao meu filho Daniel, que, sem voto na matéria, teve um pai pouco disponível, agradeço a sua compreensão e paciência.

Por último, quero expressar a minha enorme gratidão à Soraia que, num quotidiano de luta pautado pela fibromialgia, realizou um esforço adicional para dar um maior equilíbrio às nossas vidas.

*Dans les champs de l'observation
le hasard ne favorise que les esprits préparés*

Louis Pasteur, 1854

SUMÁRIO

Os metais com memória de forma são materiais capazes de sofrer uma transformação martensítica termoelástica. Nas ligas de memória de forma de níquel-titânio, que são quase equiatômicas, trata-se da capacidade da transformação da fase martensítica (B19' e/ou R) em austenite (B2) ser reversível. Os tratamentos termomecânicos das ligas de níquel-titânio afectam as transformações de fase e as respectivas propriedades mecânicas.

O trabalho desenvolvido nesta tese de mestrado vem na senda de outros conduzidos no CENIMAT que tiveram por enfoque respectivamente o efeito dos tratamentos térmicos^[1], dos tratamentos térmicos e mecânicos^[2], a deformação plástica severa por torção sob pressão elevada – *high pressure torsion* - HPT) – nas ligas de memória de forma de níquel-titânio, e um conjunto de experiências mais recentes de deformação plástica severa por extrusão angular por canais de secção idêntica (ECAP) em ligas de alumínio.

O ECAP (Equal Channel Angular Pression) consiste num processo de deformação plástica severa onde um sólido é sujeito a um esforço de corte ao passar pela região de intersecção de dois canais.

O conjunto dos dispositivos existentes no laboratório do CENIMAT oferece um leque de parâmetros de processamento do ECAP, a saber: O ângulo de intersecção entre canais, a temperatura, a sequência e número de passagens.

O processo de deformação plástica severa por ECAP foi com sucesso implementado no CENIMAT e um modo operativo é descrito e proposto neste documento.

Os objectivos desta tese consistem em:

- Estudar o efeito de diferentes temperaturas de processamento por ECAP sobre as características de transformação das ligas de Ni-Ti;
- Analisar o grau de importância relativa da distribuição heterogénea da deformação ao longo da espessura da amostra processada por ECAP.

Para alcançar os mencionados objectivos foram utilizadas as seguintes técnicas de análise:

- Calorimetria diferencial de varrimento – *differential scanning calorimetry* (DSC);
- Difracção de raios X (DRX) com radiação convencional;
- Difracção de raios X (DRX) com radiação sincrotrão.

Os resultados obtidos por DSC mostram que as características de transformação da liga estudada de Ni-Ti rica em níquel são mais afectadas pelo processamento por ECAP que as da outra liga estudada rica em titânio. Uma explicação para essa diferença é proposta.

As análises à temperatura ambiente por feixe de sincrotrão da liga de Ni-Ti rica em titânio evidenciam uma homogeneidade da estrutura cristalina do material processado quer ao longo do comprimento quer da espessura.

Palavras-chave: Deformação plástica severa, ECAP, ligas de memória de forma de Ni-Ti, DRX, sincrotrão, DSC.

ABSTRACT

Shape memory alloys are materials characterized by a thermoelastic martensitic transformation. In Nickel-Titanium Shape Memory Alloys, that have near-equiatomic compositions, it is the aptitude of the martensitic phase transformation (B19' and/or R) to austenite (B2) to be reversible. Thermomechanical treatments modify the phase transformations characteristics and the mechanical properties of Ni-Ti SMA.

The work developed in this thesis follows the path of others conducted at CENIMAT, which had the focus on the effect of thermal treatments, on the effect of thermal and of mechanical treatments, on the effect of severe plastic deformation under high pressure torsion in Ni-Ti SMA, and a set of recent experiments with aluminium processed by Equal Channel Angular Pressing.

Equal Channel Angular Pressing (or Extrusion, depending on the author) is a severe plastic deformation technique where a solid is subjected to high strains by shear when passing through a region formed between the intersection of two channels of equal cross section.

The ensemble of devices present at CENIMAT allows a range of ECAP processing parameters, namely the angle of intersection between channels, the temperature, the route and the number of passes.

The severe plastic deformation by ECAP was successfully implemented in CENIMAT. Instructions are described and proposed herein.

The objectives of this thesis consist:

- In the study of different processing temperatures on the transformations characteristics of Ni-Ti SMA;
- In analyzing the importance of heterogeneous strain, resulting from the severe plastic deformation by ECAP.

The following techniques were used:

- Differential scanning calorimetry (DSC);
- Conventional x-ray diffraction (XRD);
- Synchrotron x-ray diffraction.

The DSC data reveals that the Ni-rich Ni-Ti SMA transformations characteristics are more affected by ECAP than those of the Ti-rich Ni-Ti SMA. An explanation for such difference is proposed.

The room temperature synchrotron analysis of the Ti-rich Ni-Ti SMA reveals a homogeneous crystal structure through the thickness of the processed sample and along its length.

Keywords: Severe Plastic Deformation, ECAP, Ni-Ti Shape Memory Alloys, XRD, Synchrotron, DSC.

Índice

INTRODUÇÃO	1
I REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
I.1 NANOESTRUTURAÇÃO POR DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA	3
I.1.1 <i>Nanoestruturação</i>	3
I.1.2 <i>Deformação plástica severa</i>	4
I.2 A TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA NA LIGA Ni-Ti	5
I.2.1 <i>Fenómenos de memória de forma</i>	8
I.2.2 <i>A fase R</i>	10
I.2.3 <i>Influência da composição da liga de Ni-Ti nas temperaturas de restauração</i>	13
I.3 PROCESSOS DE DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA	14
I.3.1 <i>ARB</i>	15
I.3.2 <i>HPT</i>	15
I.3.3 <i>Extrusão angular por canais de secção idêntica</i>	16
II MATERIAIS E MÉTODOS	21
II.1 LIGAS DE Ni-Ti ESTUDADAS	21
II.2 MÉTODO DE PRODUÇÃO DE MATERIAL NANOESTRUTURADO	21
II.2.1 <i>ECAP, equipamento</i>	21
II.2.2 <i>Ensaio preliminares</i>	22
II.2.3 <i>Preparação das peças de NiTi</i>	25
II.2.4 <i>Modo operativo</i>	26
II.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	27
II.3.1 <i>Difracção de raios-X</i>	27
II.3.2 <i>Calorimetria diferencial de varrimento</i>	32
III RESULTADOS EXPERIMENTAIS	37
III.1 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS NA CONDIÇÃO DE PARTIDA	37
III.1.1 <i>Liga S</i>	37
III.1.2 <i>Liga H</i>	39
III.2 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS PROCESSADAS POR ECAP	42
III.2.1 <i>Liga S</i>	42
III.2.2 <i>Liga H</i>	45
IV DISCUSSÃO	55
IV.1 EFEITO DO TEOR EM NÍQUEL DA LIGA PROCESSADA	55
IV.2 EFEITO DA TEMPERATURA DE PROCESSAMENTO	58
IV.3 DISTRIBUIÇÃO HETEROGÊNEA DA DEFORMAÇÃO	60
V CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO	63
VI BIBLIOGRAFIA	65

Índice de figuras

Figura I.1 – As diferentes escalas de estudo dos materiais correlacionados com alguns exemplos familiares: Uma formiga vermelha (0,5 cm), uma cabeça de alfinete (1 mm), o diâmetro do cabelo humano (120-60 μm), o diâmetro glóbulo vermelho (7 μm), um vírus 0,1 (μm), a distância entre as hélices do ADN (12-2 nm). (Adaptado de [23]).....	3
Figura I.2 – Classificação dos materiais nanoestruturados de acordo com a morfologia e composição química dos elementos estruturais ^[26] . Nas duas primeiras colunas é enfatizado a negro o diferente arranjo atômico entre os grãos e os seus limites.	3
Figura I.3 – Tensões de cedência em função do tamanho de grão para diversos sistemas metálicos, [40].	5
Figura I.4 – Diagrama de equilíbrio da liga Ni-Ti. Encontra-se salientado a azul o domínio de composições que viabiliza a transformação martensítica termoelástica (adaptado de [16] com detalhe a partir de [46]). À esquerda estrutura e parâmetros de rede da austenite B2 e da martensite B19'.....	6
Figura I.5 – a) Um plano invariante Hp (<i>habit plane</i>) e maclas L1 e L2 (2 “microvariantes”); b) Três planos invariantes H1, H2 e H3 maclados, o que perfaz 6 variantes, [48].	7
Figura I.6 – a) Um pequeno incremento do teor de níquel produz uma expressiva diminuição de M_s ; b) Variação da temperatura de início da transformação em função do teor de elementos de substituição. De acordo com [16]. 7	
Figura I.7 – Relação entre as temperaturas de transformação no DSC, em a), com o comportamento mecânico da liga, em b), a $T_1 < M_f$ e a $T_2 > A_f$	9
Figura I.8 – Diagrama de estado para a transformação $B2 \leftrightarrow B19'$, com a representação esquemática dos domínios de manifestação de fenómenos de memória de forma, e respectiva relação com as curvas patentes na figura anterior: Percurso ①, efeito de memória de forma; percurso ②, superelasticidade. Adaptado de [16].	9
Figura I.9 – Difractograma de DRX <i>in-situ</i> realizado no arrefecimento (radiação Cu $K\alpha$, variação angular de 2θ de 35° a 48°), em que foi obtida uma boa representação dos picos das fases B2, B19' e da fase intermédia R. [2] 11	
Figura I.10 – Esquema exemplificando o mecanismo de refinamento de grão: a) Grão grosseiro inicial; b) Formação de estruturas celulares; c) Grão refinado. [70].....	11
Figura I.11 – Imagens de TEM e respectivos padrões de difração para uma liga de Ti–50,8 % at. Ni: a) $e = 0$; b) $e = 0,36$; c) $e = 0,92$: “ α ” e “ X ” indicam, respectivamente, uma área amorfa e uma área com elevada densidade de deslocamentos.[16].....	12
Figura I.12 – Diagrama de estado para a transformação $B2 \leftrightarrow B19'$ para um material não deformado (0) e um material processado por deformação plástica severa com grão refinado (rf), supondo que os diversos declives das tensões sejam insensíveis ao novo estado do material: (A) representa o aumento da tensão crítica a partir da qual se dá a deformação plástica em resultado do endurecimento por refinamento de grão; (B) traduz o sobrearrefecimento necessário para vencer os obstáculos que se opõem à transformação. Destacada encontra-se a área (LMN) correspondente ao domínio de manifestação da superelasticidade de partida, conforme se encontra na Figura I.8. A área tracejada representa o aumento registado do domínio da superelasticidade. (Adaptado de [75]).....	13
Figura I.13 – Quatro linhas caracterizam a reorientação das variantes de martensite ou a formação da martensite induzida por acção da tensão (linha M), a reorientação das variantes da fase R (linha R1), a formação da fase R induzida por acção da tensão (linha R2), e as tensões a partir das quais a transformação inversa, B19' a dar austenite, é detectada (A).	13
Figura I.14 – Efeito de um tratamento mecânico à temperatura ambiente (laminagem a frio) com grau de severidade baixo ($e \approx 0,29$) em função da composição da liga de Ni-Ti. (Adaptado de [78]).....	14
Figura I.15 – a) No processo ARB as duas chapas iniciais são unidas e reduzidas por laminagem: Quanto maior o número de repetições mais acumulada é a deformação ^[89] ; b) No processo HPT uma peça é mantida entre dois êmbolos e deformada por torção sob elevada pressão ^[90]	15
Figura I.16 – Alguns parâmetros do ECAP: Ângulo Φ de intersecção entre os canais e Ψ o ângulo de curvatura da parte inferior dos canais. Estão assinalados a região de deformação plástica e o volume da peça antes e após a sua passagem pela região de deformação. [8,103]	17
Figura I.17 – a) As 4 vias básicas de rotação (0° , 90° , 180°) em torno do eixo longitudinal da peça; b) Route C: Plano de escorregamento na 1.ª e depois na 2.ª passagem; c) Peça de secção quadrangular com um comprimento (c) maior do que a largura (b) e espessura (a) e respectivas rotações possíveis. [8,102]	17
Figura I.18 – Quatro modelos para a região de deformação plástica. [105].	18
Figura I.19 – a) Encruamento heterogéneo ^[106] , no modelo Ψ -PDZ, de um material com comportamento rígido-plástico evidenciando a formação de bandas ao longo da espessura da secção transversal do molde (quanto maior for a distância à parede superior do canal menos refinados estão os grãos e menor a velocidade angular associada à rotação dos grãos); b) Distribuição da taxa de deformação na peça quando composta por Al, Cu e	

Pb; c) Grelha de pontos retirados da imagem da peça de Cu e respectiva modelação computacional por elementos finitos ^[105]	18
Figura I.20 – Potencial de refinamento de grão do processamento por ECAP, HPT e laminagem a frio (CR) para ligas de memória de forma de níquel-titânio no espaço severidade de deformação–temperatura de deformação–tamanho de grão. [110].....	19
Figura II.1 – Prensa <i>Komage</i> K15, com sem fim de rosca trapezoidal, para fixar o molde e ajustar o curso do punção.....	21
Figura II.2 – a) Molde fechado e montado no sem fim antes e após o ECAP, curso máximo do êmbolo; b) Molde utilizado, dimensões e ângulos.	22
Figura II.3 – Forno MLM.	22
Figura II.4 – a) Peça de alumínio processada por ECAP a 150°C, colocada com o fundo virado para o observador para evidenciar a saliência ao longo do seu comprimento; b) Fundo da peça de aço processada pela route B_{Cz} ; c) Peça de aço processada por ECAP a 150°C com a “cauda” ainda no primeiro canal.	23
Figura II.5 – a) Registo da temperatura programada no controlador (<i>setpoint</i>) e da temperatura lida no mostrador; ..	23
Figura II.6 – Molde com a peça descartável, a vermelho, e a peça de interesse a branco.	24
Figura II.7 – a) Curvas carga-deslocamento do punção para peças de alumínio de 18 mm de comprimento processadas por ECAP a 200°C e a 350°C; b) Curva ideal (adaptado de [113] e de [114]).	24
Figura II.8 – Máquinas de corte utilizadas: a) Labotom da <i>Stuers</i> ; b) <i>ATM</i> Brilliant 221.	25
Figura II.9 – Imagem da rectificadora plana, semi-manual, de eixo horizontal da <i>Sunlike Machinery</i> , com um detalhe, no canto superior esquerdo, do rebolo a maquinar uma peça.....	25
Figura II.10 – Esquema que indica a direcção (tripla seta) do ECAP, a parte dianteira (“cabeça”) a azul e posterior da peça (“cauda”) a rosa, bem como a sua face superior (“topo”).	26
Figura II.11 – Lei e reflexão de Bragg para uma família de planos cristalinos de espaçamento d_{hkl} (adaptado de [120] e [121]), duas ondas de amplitude A e comprimento de onda λ reforçam-se numa onda difractada de amplitude $2A$	27
Figura II.12 – a) Geometria de Bragg-Brentano com monocromador (adaptado de [123]); b) Goniómetro D5000, com TTK 450 selado; c) Detalhe da câmara de controlo de temperatura TTK 450 aberta, com a amostra colocada (cortesia de K.K. Mahesh).	28
Figura II.13 – a) Quadro síntese das condições experimentais; b) Equipamento associado ao difractómetro <i>Bruker</i> . ..	28
Figura II.14 – a) Planos de corte das peças para o DRX laboratorial; b) Peça cortada de liga H processada por ECAP a 350°C, com a superfície de fundo voltada para cima, em que são visíveis uma face de corte e uma ranhura ao longo do comprimento da peça; c) Peça cortada e rectificada de liga H sujeita a ECAP a 400°C.	29
Figura II.15 – Esquema (adaptado de [125]) do anel de radiação sincrotrão do PETRA III (2304 metros de perímetro), da produção e aceleração dos electrões até linha de feixe e à amostra: a) Obtenção dos anéis de Debye-Scherrer no detector (adaptado de [120]), sendo Φ o ângulo azimutal; b) Edifício experimental do PETRA III.	30
Figura II.16 – Corte da peça em tiras para o sincrotrão estando: As faces de topo, da cabeça, da cauda e exterior assinaladas respectivamente com uma cruz, um círculo, dois e três círculos.....	31
Figura II.17 – a) Montagem experimental, com o detector plano em pano de fundo, para os varrimentos ao longo do comprimento das tiras (cortesia de F.M.B. Fernandes); b) Exemplo de anéis de Debye-Scherrer recolhidos. ..	31
Figura II.18 – a) Varrimento longitudinal H, com as superfícies de corte coladas, com início na cauda da tira lateral direita e término na cabeça da tira lateral esquerda; b) Varrimento longitudinal H2, com os topos colados, com início na cauda da tira lateral direita e término na cabeça da tira lateral esquerda; c) Varrimentos ao longo da espessura H3 e H4, com as cabeças coladas, com início no topo da tira lateral direita e término no fundo da tira lateral esquerda.	31
Figura II.19 – Equipamento de DSC: a) Aparelho de medição <i>Netsch</i> DSC 204 F1 Phoenix; b) Bomba CC 200 F1; c) Controlador da unidade CC 200 F1; d) Recipiente de azoto líquido; e) Computador.	33
Figura II.20 – Esquema do bloco de medição do DSC 204 F1 Phoenix (adaptado de [128]).	33
Figura II.21 – Sequência de corte das peças processadas por ECAP para obter seis amostras de DSC, estando assinalado a cheio os dois primeiros planos de corte (a amarelo o primeiro e a verde o segundo) e a vermelho tracejado os cortes subsequentes, com a nomenclatura utilizada: Amostras da “cabeça” (<i>head</i> , He) topo centro (To Ce) e do fundo esquerdo (<i>bottom left</i> , Bo Le) da peça.....	34
Figura II.22 – Ciclos térmicos no DSC para as ligas H e S.....	34
Figura III.1 – Difractograma, para uma variação angular de 2θ de 15° a 80°, à temperatura ambiente da liga S na condição de como recebida, com indicação dos planos de difracção correspondentes aos picos de maior intensidade.....	37
Figura III.2 – Espectro de DRX <i>in-situ</i> da liga S, na condição de como recebida, para uma variação angular de 2θ de 35° a 48°: a) Vista 3D do arrefecimento de 100°C a -180°C seguido de aquecimento até 100°C; b) Três	

difractogramas para evidenciar a 100°C a fase austenítica de partida, a -50°C a presença de fase-R e a -180°C da martensite.	38
Figura III.3 – Curva de DSC da liga S na condição de como recebida, com os picos separados.	39
Figura III.4 – Difractograma, para uma variação angular de 2θ de 15° a 80°, à temperatura ambiente da liga H na condição de como recebida do fabricante, com indicação dos planos de difracção correspondentes aos picos de maior intensidade.	39
Figura III.5 – Espectro de DRX <i>in-situ</i> da liga H, na condição de como recebida, para uma variação angular de 2θ de 35° a 48° e com um arrefecimento de 200°C a -40°C seguido de aquecimento até 200°C: a) Vista 3D; b) Vista de cima.	40
Figura III.6 – Espectro de DRX <i>in-situ</i> da liga H, com um tratamento térmico a 500°C durante 30 minutos, para uma variação angular de 2θ de 35° a 48° ^[2] : (a) Arrefecimento de 180°C a 25°C; b) Aquecimento até 180°C.	41
Figura III.7 – Curva de DSC da liga H na condição de como recebida e após um tratamento térmico a 500°C durante 30 minutos.	41
Figura III.8 – Curvas de DSC das amostras HeCe de liga S processada a 350°C e da amostra de liga S na condição de como recebida, com uma ilustração indicando que curvas dizem respeito ao topo (To) ou ao fundo (Bo).	42
Figura III.9 – Curvas de DSC das amostras TaCe de liga S processada a 350°C, com uma ilustração indicando que curvas dizem respeito ao topo (To) ou ao fundo (Bo).	43
Figura III.10 – Evolução das temperaturas de transformação das amostras da liga S processada por ECAP a 350°C, em função da amostra.	43
Figura III.11 – Espectro de DRX <i>in-situ</i> (variação angular de 2θ de 35° a 48°) da liga S processada por ECAP a 350°C, da face dita de topo (To) no arrefecimento, a) e c), e no aquecimento b) e d). Vistas: Em 3D a) e b); de cima c) e d).	44
Figura III.12 – Espectro de DRX <i>in-situ</i> (variação angular de 2θ de 35° a 48°) da liga S processada por ECAP a 350°C, da face dita do fundo (Bo) no arrefecimento, a) e c), e no aquecimento b) e d). Vistas: Em 3D a) e b); de cima c) e d).	45
Figura III.13 – Difractogramas (variação angular de 2θ de 35° a 48°) da liga S como recebida e processada por ECAP a 350°C, das faces dita de topo (To) e do fundo (Bo), a 20°C.	45
Figura III.14 – Curvas de DSC das amostras HeCe de liga H processada a 350°C e das amostras de liga H na condição de como recebida e com tratamento térmico, com uma ilustração indicando que curvas dizem respeito ao topo (To) ou ao fundo (Bo).	46
Figura III.15 – Curvas de DSC das amostras TaCe de liga H processada a 350°C.	47
Figura III.16 – Curvas de DSC das amostras HeCe de liga H processada a 400°C e das amostras de liga H na condição de como recebida e com tratamento térmico, com uma ilustração indicando que curvas dizem respeito ao topo (To) ou ao fundo (Bo).	48
Figura III.17 – Curvas de DSC das amostras TaCe de liga H processada a 400°C.	48
Figura III.18 – Evolução das temperaturas de transformação das amostras da liga H processadas por ECAP, em função da amostra.	49
Figura III.19 – Espectro de DRX <i>in-situ</i> (variação angular de 2θ de 35° a 48°) da liga H processada por ECAP a 400°C, da face dita do topo (To) no arrefecimento, a) e c), e no aquecimento b) e d). Vistas: Em 3D a) e b); de cima b) e d).	50
Figura III.20 – Espectro de DRX <i>in-situ</i> (variação angular de 2θ de 35° a 48°) da liga H processada por ECAP a 400°C, da face dita do fundo (Bo) no arrefecimento, a) e c), e no aquecimento b) e d). Vistas: Em 3D a) e b); de cima c) e d).	51
Figura III.21 – Difractogramas (variação angular de 2θ de 35° a 48°) da liga H como recebida e processada por ECAP a 400°C, das faces dita de topo (To) e do fundo (Bo), a 20°C.	51
Figura III.22 – a) Exemplo de anéis de Debye-Scherrer recolhidos e b) difractograma respectivo (variação angular de 2θ de 1,1° a 5,5°) após conversão no programa Fit2D, estando assinalados os picos escolhidos para a determinação da FWHM e o cálculo de IB e CG.	52
Figura III.23 – Incidência do feixe e direcção dos varrimentos: a) Longitudinais; b) Ao longo da espessura.	53
Figura III.24 – Difractogramas, para uma variação angular de 2θ de 3,25° a 4,5°, obtidos no varrimento: a) Longitudinal H; b) Longitudinal H2; c) Ao longo da espessura H3; d) Ao longo da espessura H4.	53
Figura IV.1 – Diagrama de estado para a transformação $B2 \leftrightarrow B19'$ para duas ligas, uma rica em titânio (Ti) e outra rica em níquel (Ni), deformadas no estado austenítico. A_F , T_{def} , $\sigma_c^{B19'}$ e σ_c^{desl} , são respectivamente a temperatura de fim de transformação da austenite, a temperatura à qual se realiza a deformação, a tensão crítica para induzir a martensite e a tensão crítica para o escorregamento de deslocações.	57
Figura IV.2 – Larguras dos picos exo e endotérmicos extraídas dos DSC das amostras da liga H processadas por ECAP a 350°C e a 400°C.	58

Figura IV.3 – Perfis de DSC de uma liga de $\text{Ni}_{50,6}\text{-Ti}_{49,4}$ liga em função da taxa de redução em espessura: a) No arrefecimento; b) No aquecimento. [136]	59
Figura IV.4 – Temperaturas dos picos exo e endotérmicos e temperatura de início da transformação martensítica (obtida por separação dos picos no programa <i>Origin</i>) da liga H processada.	59
Figura IV.5 – Distribuição da taxa de deformação (ϵ) ao longo da espessura (s), medida a partir da sua superfície superior, da peça sujeita a ECAP: 1) para um material idealmente plástico; 2) para um material com encruamento; 3) para um material com encruamento numa condição em que o atrito associado ao processo é não nulo. [107]	60

Índice de tabelas

Tabela I.1 – Alguns métodos de síntese de materiais nanocristalinos, adaptado de [28].....	4
Tabela I.2 – Relação entre os mecanismos de deformação e o grau de severidade da deformação, em função da taxa de deformação real, $\dot{\epsilon}$. (Adaptado de [71]).....	11
Tabela I.3 – Taxa de deformação aplicada, em função do número de passagens (N) e dos ângulos Φ e Ψ dos moldes esquematizados na Figura I.16. [103]	17
Tabela II.1 – Técnicas de caracterização utilizadas nas ligas antes de submetidas a ECAP.	21
Tabela III.1 – Técnicas de caracterização utilizadas nas duas ligas submetidas a ECAP.....	37
Tabela III.2 – Tabela síntese com as temperaturas de transformação obtidas a partir do DSC da liga S e liga H.....	41
Tabela III.3 – Tabela síntese com as temperaturas de transformação obtidas a partir do DSC das amostras da liga S não processada e da processada por ECAP a 350°C.	43
Tabela III.4 – Tamanho de cristalito, a 100°C, da liga S na condição de partida e após o ECAP a 350°C.	45
Tabela III.5 – Tabela síntese com as temperaturas e energias de transformação obtidas a partir do DSC das amostras da liga H não processadas e das processadas por ECAP a 350°C e a 400°C.....	49
Tabela III.6 – Tamanho de cristalito da liga H, a 100°C, na condição de partida e após o ECAP a 350°C.....	51
Tabela III.7 – Largura à meia altura do pico (11-1) da B19' para os varrimentos longitudinais.	54
Tabela III.8 – Largura à meia altura do pico (11-1) da B19' para os varrimentos ao longo da espessura.....	54
Tabela IV.1 – Tabela síntese com as larguras e temperaturas dos picos exo e endotérmicos extraídas dos DSC de cada uma amostras da liga H processadas por ECAP a 350°C e a 400°C.	58

Lista de abreviaturas e notações

ε - Taxa de deformação
 A - Amplitude do pico da função de pseudo-Voigt
ADN - Ácido desoxirribonucleico
 a_f - Espessura final da chapa laminada
 A_f - Temperatura de fim da transformação austenítica
 a_i - Espessura inicial da chapa laminada
AM - Regiões amorfas
 A_p - Temperatura de pico da transformação austenítica
ARB - Accumulative Roll-Bonding
 A_s - Temperatura de início da transformação austenítica
B19' - Martensite, fase com estrutura monoclinica
B2 - Austenite, fase com estrutura cúbica
CENIMAT - Centro de Investigação de Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
CG - Center of Gravity
CR - Cold-Rolling
DEMI - Departamento de Engenharia Mecânica e Industrial da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
DESY - Deutsches Elektronen-Synchrotron
 d_{hkl} - Espaçamento de uma família de planos cristalinos {hkl}
DRX - Difracção de raios X
DSC - Differential Scanning Calorimetry
 e - Taxa de deformação real, grau de severidade
ECAE - equal channel angular extrusion
ECAP - equal channel angular pressing
 e_m - Taxa de deformação real atingida no processamento por HPT
 e_N - Taxa de formação real resultante do processamento por ECAP
 e_p - Taxa de deformação real resultante da laminagem
FWHM - Full Widths of Half Maximum
GKSS - German Research Center Geesthacht
 h - Espessura do disco do provete submetido a HPT
HEMSB - High Energy Materials Science Beamline
Hp - Habit plane
HPT - High Pressure Torsion
IB - Integral Breadth
ICDD - International Centre for Diffraction Data
 m - Número de rotações a que o provete é sujeito no processamento por HPT
 M_f - Temperatura de fim da transformação martensítica que dá origem à fase B19'
 M_p - Temperatura de pico da transformação martensítica que dá origem à fase B19'
 M_s - Temperatura de início da transformação martensítica
 m_u - Factor de forma da função de pseudo-Voigt
 N - Número de passagens pelo molde do ECAP
NC - Estruturas nanocristalinas
NOL - Naval Ordnance Laboratory
 p - Número de passagens pelo laminador
PDF - Powder Diffraction File
PDZ - Plastic-Deformation Zone
PETRA - Positron-Electron Tandem Ring Accelerator
PFZ - Precipitate Free Zones
PIA - Positron Intensity Accumulator ring
R - Fase-R, fase com estrutura trigonal
 r - Raio do disco do provete submetido a HPT
 R'_f - Temperatura de fim da transformação em fase-R no aquecimento
 R'_p - Temperatura de pico da transformação em fase-R no aquecimento
 R'_s - Temperatura de início da transformação da fase-R no aquecimento
 R_F - Temperatura de fim da transformação da fase-R no arrefecimento

R_p - Temperatura de pico da transformação em fase-R no arrefecimento
 R_s - Temperatura de início da transformação da fase-R no arrefecimento
SIM - Stress Induced Martensite
SMA - Shape Memory Alloys
SMC - Estrutura submicrocristalina
SPD – severe plastic deformation
STI - Secção de Tecnologia Industrial do DEMI
 T^* - Temperaturas dos picos exotérmicos
 T' - Temperaturas dos picos endotérmicos
TD - Transformação Directa
 T_{def} - Temperatura de deformação
TEM - Transmission electron microscopy
 T_F - Temperatura de fim da transformação
TI - Transformação Inversa
TIP - Temperature Induced Phase Transformation
TM - Tratamento Mecânico
 T_p - Temperatura de pico da transformação
 T_s - Temperatura de início da transformação
TT - Tratamento Térmico
URSS - União das Repúblicas Socialistas Soviéticas
 w_G - Largura a meia altura da Gaussiana da função de pseudo-Voigt
 w_L - Largura a meia altura da Lorentziana da função de pseudo-Voigt
 x_c - Valor do centro do pico da função de pseudo-Voigt
XRD - X-ray diffraction
 y_0 - Posição da linha base da função de pseudo-Voigt
 β - Largura do pico
 ΔT - Diferença de temperatura entre a temperatura de deformação (T_{def}) e a temperatura de fim da transformação austenítica (AF)
 ε_N - Taxa de formação resultante do processamento por ECAP
 θ - Ângulo Bragg, ângulo de incidência dos raios-X
 λ - Comprimento de onda
 $\sigma_c^{B19'}(Ni)$ - Tensão crítica para induzir a martensite da liga de Ni-Ti rica em níquel
 $\sigma_c^{B19'}(Ti)$ - Tensão crítica para induzir a martensite da liga de Ni-Ti rica em titânio
 $\sigma_c^{desl}(Ni)$ - Tensão crítica para o escorregamento de deslocações da liga de Ni-Ti rica em níquel
 $\sigma_c^{desl}(Ti)$ - Tensão crítica para o escorregamento de deslocações da liga de Ni-Ti rica em titânio
 τ - Tamanho médio dos domínios cristalinos
 Φ - Ângulo de intersecção entre os canais do molde do ECAP
 Ψ - Ângulo de curvatura da parte inferior dos canais do molde do ECAP

INTRODUÇÃO

Reza a história que na reunião do grupo de investigação de William J. Buehler a amostra metálica, que consistia numa tira com cerca de um quarto de milímetro de espessura, foi levada para ser manipulada e dobrada à mão de forma a testar a sua resistência à fadiga^[3]. Chegou a David S. Muzzey que puxou do isqueiro, com o qual costumava acender o seu cachimbo, para a aquecer e esta retomou inesperadamente a sua forma original^[4]. Nunca tinha ocorrido algo de tão espectacular e simultaneamente visível à vista desarmada com um metal e a notícia deve ter-se propagado como que rastilho de pólvora. Decorria o ano de 1961^[5], no Naval Ordnance Laboratory (NOL), no Maryland, E.U.A., e o principal investigador e físico metalúrgico, Buehler, soube que o que tinha sucedido era mais uma indicação peculiar que se somava a outras da sua liga, ainda que nenhuma das anteriores tivesse sido tão aparatosa.

A liga contrastava com as propriedades conhecidas dos metais, que ao serem submetidos a uma deformação mecânica sofrem uma deformação plástica permanente que subsiste após a deformação, mesmo que venham posteriormente a sofrer um tratamento térmico. Buehler já tinha constatado que quando deixava cair os lingotes, que obtinha no processo de fundição da liga, um som distinto era emitido consoante a temperatura. Se os lingotes estivessem ligeiramente acima da temperatura ambiente emitiam um som vibrante mas se fossem arrefecidos resultava um som “pesado”, como de chumbo^[4]. A alteração do ruído do impacto assinalava uma mudança na estrutura atômica. Outras particularidades tinham sido igualmente registadas como as marcas de indentação dos ensaios de dureza, feitas a temperatura ambiente, diminuírem com um ligeiro incremento da temperatura ou ainda as folhas ou varões laminados verem o seu comprimento significativamente reduzidos depois de aquecidos^[5].

O problema de encontrar um material que suportasse as temperaturas elevadas geradas no nariz de mísseis aquando da reentrada atmosférica^[4] tinha-lhe sido colocado em 1958. Entre outros 12 sistemas binários, Buehler seleccionou o sistema níquel-titânio, pois cedo verificou que era o que melhor resistia ao impacto^[3]. Baptizou o sistema de Nitinol, associando as abreviaturas dos dois elementos químicos com a sigla NOL. Buehler teve o mérito de ter compreendido que todas as particularidades estavam inter-relacionadas. Todas as transições observadas ocorriam a temperaturas próximas da temperatura ambiente razão porque a alteração estrutural não podia envolver a difusão^[6]. A transformação tinha que ser martensítica.

Em 2006, numa publicação da associação dos antigos funcionários e investigadores do NOL, Buehler clarificou que o Nitinol não foi o fruto de uma descoberta accidental mas antes o resultado de uma descoberta inovativa e sistemática^[4]. Para Buehler foi serendipidade¹.

A capacidade das ligas de níquel-titânio em recuperarem a sua forma inicial com o aquecimento valeu-lhe o nome de liga com memória de forma. Porém, esta não foi a primeira liga com memória de forma descoberta. Em 1938, Greninger e Mooradian tinham observado em ligas de Cu-Zn e de Cu-Sn a formação e o desaparecimento da fase martensítica ao variarem a temperatura^[8]. Em 1949, Kurdjumov e Khandros ao estudarem a liga de Cu-Al-Ni^[9] introduziram o conceito de transformação martensítica termoelástica^[10], a que explica a reversibilidade da transformação martensítica. Dois anos depois, de acordo com Murakami et al.^[11], Chang e Read puseram em evidência o efeito de memória de forma num teste de flexão de uma liga monocristalina de Au-Cd. Mas, já em 1932 Arne Ölander, um cientista de origem sueca, tinha observado que ao variar o teor de cádmio na liga de Au-Cd esta era elástica entre 50 e 47,5 % at. de Cd ou exibia um comportamento semelhante ao de uma borracha para um teor de 47,5 % at. de Cd^[12] evidenciando, pela primeira vez^[13], um outro fenómeno associado às ligas com memória de forma o efeito tipo borracha.

Apesar do Nitinol não ter sido o primeiro material a exhibir os efeitos associados às ligas com memória de forma, foram todavia as ligas de níquel-titânio que concentraram a maior atenção dos investigadores. O motivo deve-se ao facto dessas ligas combinarem excelentes propriedades funcionais (efeito de memória, superelasticidade) com muito boa resistência mecânica e ductilidade^[14], exibirem boa resistência à corrosão e

¹ Capacidade de descobrir por acaso algo importante nunca antes pesquisado: «In short, the unanticipated, anomalous, and strategic datum is not simply “out there”, but is in part (but only in part) a cognitive “construction” that is a function of its observer’s theoretical orientation and knowledge, both explicit and tacit»,^[7].

biocompatibilidade^[15] (importante em aplicações médicas) e elevada resistividade eléctrica (permitindo que seja facilmente aquecido por uma corrente eléctrica), abrindo um vasto leque de potenciais aplicações.

Os tratamentos termomecânicos das ligas de níquel titânio afectam as transformações de fase^[1,2] e as respectivas propriedades mecânicas^[2,3,4] por via, entre outros fenómenos, da introdução de defeitos cristalinos, da possibilidade de ocorrência de precipitação, de recuperação e de recristalização. Em 2005, Pushin et al. afirmam que “os tratamentos térmicos e termomecânicos tradicionais praticamente atingiram os seus limites para melhorar as características em serviço das ligas com memória de forma”^[20] e que uma das vias abertas para incrementar as propriedades mecânicas e funcionais destas ligas consiste na nanoestruturação por deformação plástica severa – *severe plastic deformation* (SPD). Esta via reúne um conjunto de processos, entre os quais a extrusão angular por canais de secção idêntica (ECAP), e tem sido alvo de um forte e crescente interesse por parte da comunidade científica^[21,22].

À data, poucos são os estudos disponíveis na literatura sobre a heterogeneidade de deformação ao longo da espessura de peças de ligas de memória de Ni-Ti processadas por ECAP.

O documento encontra-se dividido em cinco capítulos, designadamente:

1. Revisão bibliográfica;
2. Materiais e métodos experimentais;
3. Resultados experimentais;
4. Discussão;
5. Conclusões e propostas de trabalho futuro.

A primeira parte do primeiro capítulo apresenta conceitos e definições associados à nanoestruturação e à deformação plástica severa e procura explicitar os mecanismos que conduzem a uma melhoria das propriedades dos materiais processados convencionais. A segunda parte aborda as ligas de Ni-Ti focando os resultados desejados nas propriedades mecânicas e funcionais da deformação plástica severa. A terceira refere alguns dos principais processos de deformação plástica severa, em particular e de forma mais demorada a extrusão angular por canais de secção idêntica.

O segundo capítulo começa por apresentar as duas ligas de Ni-Ti estudadas, uma rica em níquel e uma rica em titânio, e os diversos equipamentos utilizados quer na preparação das peças quer no processamento por ECAP. É indicado neste capítulo o modo operativo seguido. Na sua última parte, são descritos os métodos de caracterização.

O terceiro capítulo encontra-se organizado em duas partes e abre com a caracterização das duas ligas estudadas antes de serem processadas. Prossegue, de seguida, para a descrição dos resultados encontrados nas peças processadas, em primeiro lugar, para a liga de níquel-titânio rica em níquel e depois para a liga de níquel-titânio rica em titânio.

O quarto capítulo discute os resultados do ponto de vista do efeito do teor em níquel da liga processada, do efeito da temperatura de processamento e da distribuição heterogénea da deformação ao longo da peça.

O último capítulo, como o seu nome indica, fecha este documento destacando as principais ilações:

- Sobre a montagem experimental utilizada para o ECAP;
- Em relação às características de transformação da liga estudada de níquel-titânio rica em níquel que são mais afectadas pelo processamento por ECAP;
- Em relação à peça processada de liga de níquel-titânio rica em titânio que evidencia uma homogeneidade da estrutura cristalina do material quer ao longo do comprimento quer da espessura.

Paralelamente, esse derradeiro capítulo também propõe estudos complementares com o intuito de melhorar o desenho do molde e de clarificar as explicações avançadas quer para o efeito do teor em níquel da liga de Ni-Ti quer para a homogeneidade da taxa de deformação.

I REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

I.1 NANOESTRUTURAÇÃO POR DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA

A palavra nanociência, criada a partir da adição do prefixo de origem grega *nānos*, que significa de dimensão reduzida, e da palavra ciência que vem do latim *scientia*, que significa conhecimento, pode ser traduzida literalmente como o estudo do muito pequeno. Mas, quão pequeno é o nano? Por exemplo, uma pessoa portuguesa com uma estatura média mede 1,73 mil milhões de nanometros (nm). Uma formiga vermelha que possui em média um comprimento de 0,5 centímetros tem na escala nanométrica 5 milhões de nanometros (vide outros exemplos na Figura I.1).

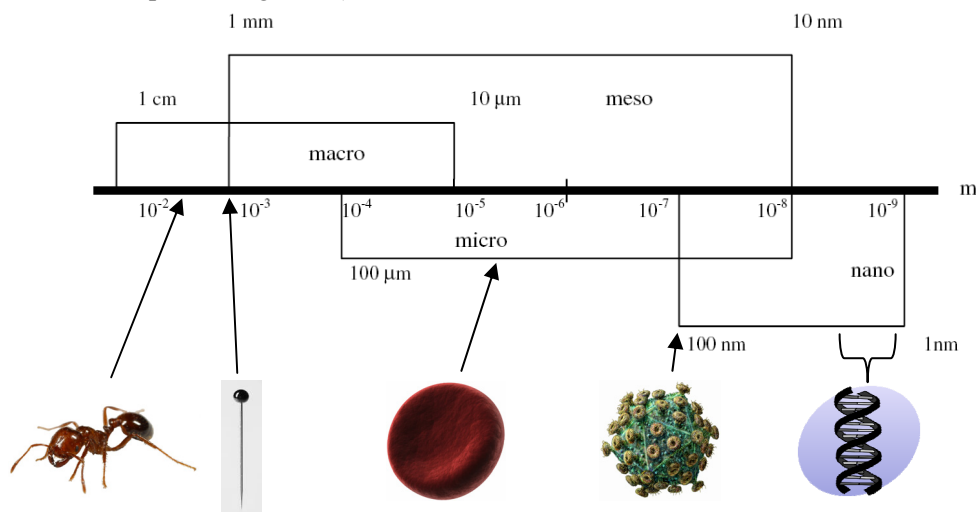


Figura I.1 – As diferentes escalas de estudo dos materiais correlacionados com alguns exemplos familiares: Uma formiga vermelha (0,5 cm), uma cabeça de alfinete (1 mm), o diâmetro do cabelo humano (120-60 µm), o diâmetro glóbulo vermelho (7 µm), um vírus 0,1 (µm), a distância entre as hélices do ADN (12-2 nm). (Adaptado de [23]).

I.1.1 NANOESTRUTURAÇÃO

A síntese de materiais e dispositivos com novas propriedades através da manipulação da sua estrutura ao nível atômico ou molecular é o cerne da investigação em nanotecnologia. Os materiais nanoestruturados são definidos como sendo materiais que possuem uma estrutura à nanoescala, ou seja possuindo uma ou mais dimensões na ordem de 100 nm ou menos^[24]. Podem ser considerados quatro tipos de materiais nanoestruturados de acordo com a sua extensão espacial^[25]: Pós nanométricos (0D); multicamadas com dimensão nanométrica (1D); filmes finos granulares (2D); materiais nanoestruturados em três dimensões (3D). Podem ainda ser classificados de acordo com a morfologia e a composição química dos elementos estruturais que constituem o material^[26].

Composição \ Morfologia dos cristalitos	Idêntica	Distinta entre cristalitos	Distinta entre limites de grão e cristalitos	Distnta entre a matriz e os cristalitos dispersos
Em camada				
Colunares				
Equiaxiais				

Figura I.2 – Classificação dos materiais nanoestruturados de acordo com a morfologia e composição química dos elementos estruturais^[26]. Nas duas primeiras colunas é enfatizado a negro o diferente arranjo atômico entre os grãos e os seus limites.

Os materiais nanoestruturados podem ser obtidos ou pela consolidação de pequenos aglomerados ou por meio da fragmentação de um material em unidades nanocristalinas. Estas abordagens são designadas^[27] respectivamente de ascendente (*bottom-up*) e de descendente (*top-down*). Na abordagem ascendente a nanoestrutura é construída átomo a átomo, camada a camada. Na abordagem descendente parte-se do material sólido e a nanoestrutura é obtida por decomposição estrutural. Na Tabela I.1 encontram-se listadas algumas técnicas em função do estado da matéria de partida.

Tabela I.1 – Alguns métodos de síntese de materiais nanocristalinos, adaptado de [28].

Estado de partida	Métodos de síntese	Abordagem
Gasoso	Pulverização catódica	Ascendente
Gasoso	Deposição física de vapor	Ascendente
Líquido	Electrodeposição	Ascendente
Líquido	Solidificação rápida	Ascendente
Sólido	Moagem	Descendente ^[29]
Sólido	Deformação plástica severa	Descendente ^[29]

Relativamente às restantes técnicas, as principais vantagens da produção de materiais nanoestruturados por deformação plástica severa (SPD) reside fundamentalmente^[30,31] na simplicidade da técnica e da tecnologia a ela associada, à possibilidade de produção de peças de grande dimensão, à inexistência de problemas associados à porosidade residual de peças compactadas, à quase nula contaminação das peças por impurezas.

I.1.2 DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA

Para os materiais metálicos, a deformação plástica severa é definida como um processo de deformação mecânica em que elevadas deformações são impostas a uma peça, usualmente a uma temperatura inferior a 40% da temperatura de fusão do material de que é composta^[32], conduzindo a uma diminuição excepcional do tamanho dos grãos no seu seio^[33]. Valiev et al.^[34] explicitam que três requisitos têm que estar reunidos para que um processo possa ser considerado como de deformação plástica severa, nomeadamente:

- Obtenção de estruturas com nanogrãos apresentando limites de grão de alto ângulo (*high angle boundaries*);
- Formação uniforme de nanoestruturas no volume das peças;
- As peças embora sujeitas a intensa deformação plástica não devem apresentar danos mecânicos ou fissuras.

I.1.2.1 Resistência mecânica de materiais metálicos processados por SPD

Das variáveis que caracterizam a microestrutura dos metais policristalinos, o tamanho do grão é uma das mais importantes. Quando se passa de monocristais para policristais, a plasticidade é afectada de formas diversas pela presença dos limites de grão. São as deslocacões² que propagam a deformação plástica nos materiais metálicos cristalinos e, dependendo da interface entre os grãos, elas podem ou não transpor essas interfaces^[36]. Para pequenas desorientações angulares entre as redes cristalinas de dois grãos vizinhos a energia dos limites de grão é pequena e o inverso sucede para as grandes desorientações^[37], com excepção da rede de coincidência onde uma certa fracção de lugares atómicos do limite de grão pertence simultaneamente às duas redes adjacentes^[35]. Os limites de grão de energia elevada constituem uma barreira eficaz ao movimento das deslocacões em virtude de, regra geral, não se depararem com um plano de escorregamento favoravelmente orientado no grão vizinho. As deslocacões emitidas por uma dada fonte no seio de um grão repelem-se. Em consequência dessa interacção e da tensão resultante da deformação aplicada as deslocacões migram e empilham-se para a zona disponível no plano de escorregamento delimitado pelos limites de grão e aumenta a concentração de tensões nessa região. É necessário exercer uma tensão mais elevada para que as deslocacões possam transpor os limites de grão e se propagam para o grão adjacente^[38]. Portanto, quanto mais fino for o tamanho de grão mais elevada é a superfície dos limites de grão por unidade de volume do material e mais obstáculos haverá ao movimento das deslocacões.

² São designados por deslocacões “os defeitos lineares da rede cristalina, isto é imperfeições em que uma das dimensões é muito maior que todas as outras, em qualquer direcção normal à primeira. Podemos, pois, dizer que são *tubos* de substância cristalina imperfeita, os quais têm como eixo uma linha, plana ou não.” [35]

A expressão de Hall-Petch relaciona a tensão de cedência³ (σ_y – *yield stress*), ou a dureza (H), e o tamanho de grão (d):

$$\text{Equação I-1} \quad \sigma_y = \sigma_0 + k d^{-1/2}$$

em que σ_0 e k são constantes do material. A extrapolação da relação de Hall-Petch até à escala nanométrica poderia levar a prever valores da ordem de resistência máxima do material, todavia para valores abaixo de algumas dezenas de nanómetros os resultados não são concordantes^[39], vide Figura I.3.

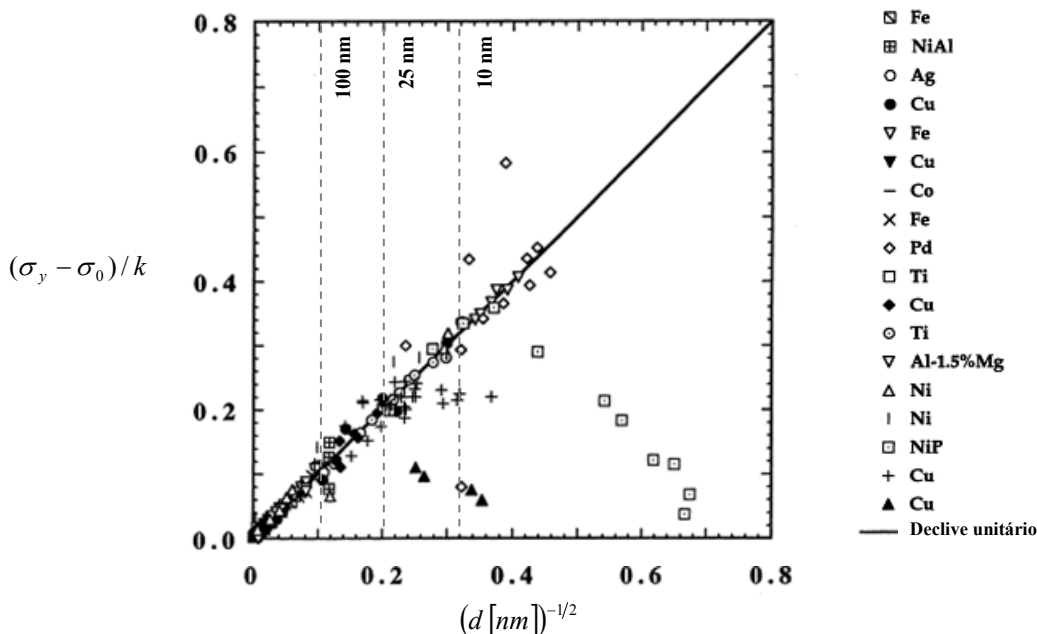


Figura I.3 – Tensões de cedência em função do tamanho de grão para diversos sistemas metálicos, [40].

Importará neste documento apenas referir que a partir da escala de algumas dezenas de nanómetros outros mecanismos controlam as propriedades mecânicas dos materiais nanoestruturados. Pande et al.^[41], associando-se a uma homenagem da publicação *Progress in Materials Science* ao Prof. Frank Nabarro (1916-2006), fazem uma revisão sobre esse assunto e propõem uma expressão e um modelo mais geral aplicável a toda a gama de tamanhos de grão.

I.2 A TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA NA LIGA Ni-Ti

A denominação materiais com memória de forma designa uma classe de metais, de polímeros e de cerâmicos capazes de serem deformados inelasticamente e de retomarem novamente a sua forma inicial por aplicação de uma tensão e/ou temperatura adequada(s). Esses materiais agem como se tivessem memória do seu estado antes de terem sido deformados. Nos cerâmicos e nos polímeros essa capacidade está ligada às transições ferroelétricas e à transição vítrea, respectivamente^[10]. Já nos materiais metálicos essa capacidade deve-se a uma transformação de fase martensítica, mais concretamente a uma transformação martensítica termoelástica^[42]. O nome *martensite* foi inicialmente atribuído a uma fase das ligas de ferro carbono obtida por têmpera da fase de alta temperatura chamada *austenite*, em reconhecimento do contributo de Adolf Martens (1850-1914) para o estudo dos aços e ferros fundidos^[43]. A particularidade dessa transformação é que ela ocorre sem difusão atômica. Nas ligas com memória de forma ocorre igualmente uma transformação sem difusão e por analogia emprega-se os nomes de martensite e de austenite para distinguir as fases de baixa e alta temperatura. Contudo, as transformações martensíticas nas ligas com memória de forma e nos aços possuem

³ Tensão a partir da qual tem início a deformação plástica num ensaio de tracção uniaxial de um material com comportamento rígido-plástico perfeito. Esta tensão obtém-se a partir da intersecção da curva tensão-extensão com uma linha recta paralela à região elástica da curva desviada de um valor de 0,2%.

mecanismos distintos. Nas ligas com memória de forma as temperaturas de transformação são mais baixas, a transformação ocorre sem difusão e a histerese de transformação é significativamente mais reduzida. A transformação martensítica diz-se termoelástica quando a fase mãe (austenite) dá nasença, de forma reversível, a uma nova fase (martensite) por efeito da variação de temperatura ou sob o efeito de uma solicitação mecânica. A natureza reversível da transformação martensítica termoelástica é um aspecto essencial e resulta, termodinamicamente:

- Pelo facto de possuir uma elevada mobilidade e uma baixa energia da interface fase mãe/fase produto;
- Pela existência de uma relação de orientação entre os eixos cristalográficos da fase produto e da fase-mãe.

O verificar da existência dessas características impõe que, para as ligas binárias de Ni-Ti, o domínio de composições seja quase equiatômica, conforme está representado na Figura I.4. Nesse domínio, quando a liga é arrefecida a martensite (B19'), que possui uma estrutura monoclinica, é formada a partir da austenite (B2), que possui uma estrutura cúbica. A diferença de estruturas cristalinas gera deformações na rede que não podem ser apenas acomodadas elasticamente. No decorrer da transformação o aparecimento de deslocações na interface austenite/martensite^[44] é necessário para aliviar a transição entre as estruturas da austenite e da martensite, o que se traduz por um incremento de densidade de deslocações^[45].

A distorção resultante é ainda acomodada pela formação de maclas de martensite, que podem ser consideradas como “microvariantes” (um plano invariante e duas variantes de martensite, vide a Figura I.5). Sucede que como a rede cúbica possui também uma maior simetria do que a monoclinica a respectiva perda de simetria permite a formação de várias variantes. O número de variantes possíveis da B2 para a B19' é de 12^[16] e em termos energéticos todas as variantes são equivalentes. Como em cada variante têm que existir maclas, em virtude da necessidade de haver a acomodação atrás mencionada, há no total 24 variantes móveis. A este processo é dado o nome de auto-acomodação.

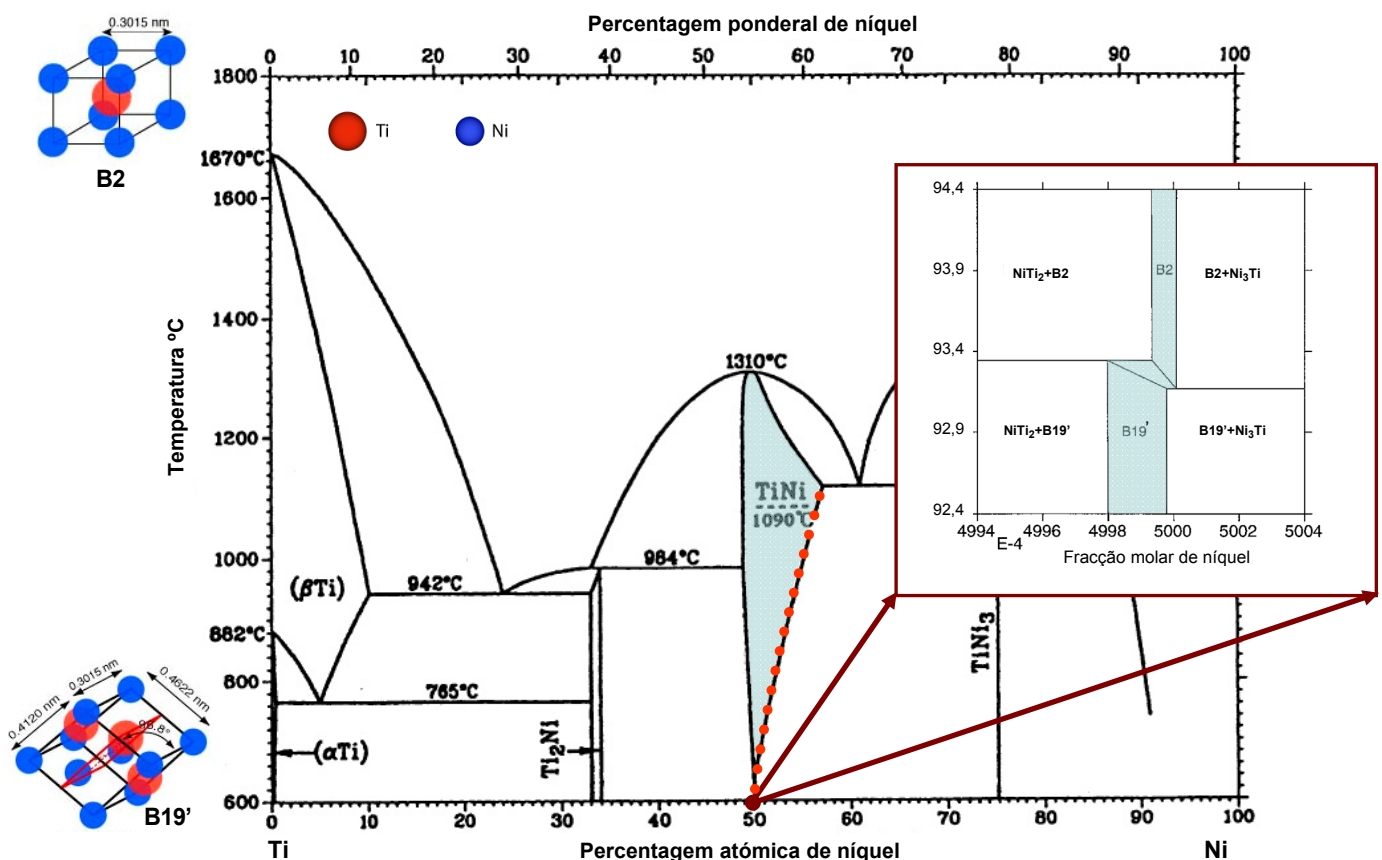
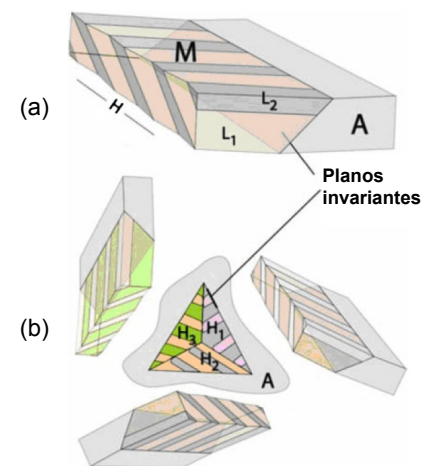


Figura I.4 – Diagrama de equilíbrio da liga Ni-Ti. Encontra-se salientado a azul o domínio de composições que viabiliza a transformação martensítica termoelástica (adaptado de [16] com detalhe a partir de [46]). À esquerda estrutura e parâmetros de rede da austenite B2 e da martensite B19'.

A transformação martensítica é de 1.^a ordem^[47] e em termos energéticos existe uma temperatura (T_0) em que quer a austenite quer a martensite são estáveis. A transformação é dita inversa (TI) quando ocorre da martensite para a austenite e directa (TD) quando ocorre da austenite para a martensite. Para que a TD ocorra é necessário um sobrearrefecimento (até M_s , temperatura em que se inicia a transformação martensítica) para que a martensite germine na matriz austenítica e que a temperatura diminua para que a martensite prossiga o seu crescimento até atingir a temperatura de fim de transformação (M_f). A transformação directa ($B2 \rightarrow B19'$) é exotérmica. De modo análogo é necessário um sobreaquecimento (A_s , temperatura em que se inicia a transformação austenítica) para que a martensite inicie a transformação em austenite e termina em A_f . A transformação inversa ($B19' \rightarrow B2$) é endotérmica. A auto-acomodação, mencionada no parágrafo anterior, que ocorre durante o arrefecimento, portanto entre M_s e M_f , representa uma energia elástica armazenada. A histerese ($A_s - M_s$) é devida à energia dissipada sob a forma de atrito consequência dos constrangimentos impostos, em particular, ao movimento da interface austenite/martensite e à deformação da rede cristalina.

Figura I.5 – a) Um plano invariante Hp (*habit plane*) e maclas L1 e L2 (2 “microvariantes”); b) Três planos invariantes H1, H2 e H3 maclados, o que perfaz 6 variantes, [48].



Existem vários factores que na liga de níquel-titânio afectam grandemente as temperaturas de transformação, como^[49]:

1. O teor de níquel;
2. A introdução de um terceiro ou mais elementos de substituição;
3. A ciclagem térmica;
4. O envelhecimento por precipitação de ligas ricas em níquel;
5. Um recozimento abaixo da temperatura de recristalização após um tratamento mecânico convencional;
6. O refinamento de grão^[50].

Os dois primeiros factores, de ordem química, são controláveis apenas na etapa de fundição do material, através do doseamento cuidadoso de níquel e de titânio de elevada pureza e de outro(s) elemento(s) igualmente puros, mantendo-se inalteráveis após a fabricação. A modificação das temperaturas de transformação em relação a estes dois factores encontra-se ilustrada na Figura I.6: Os elementos Au, Hf, Pt, Pd e Zr aumentam M_s .

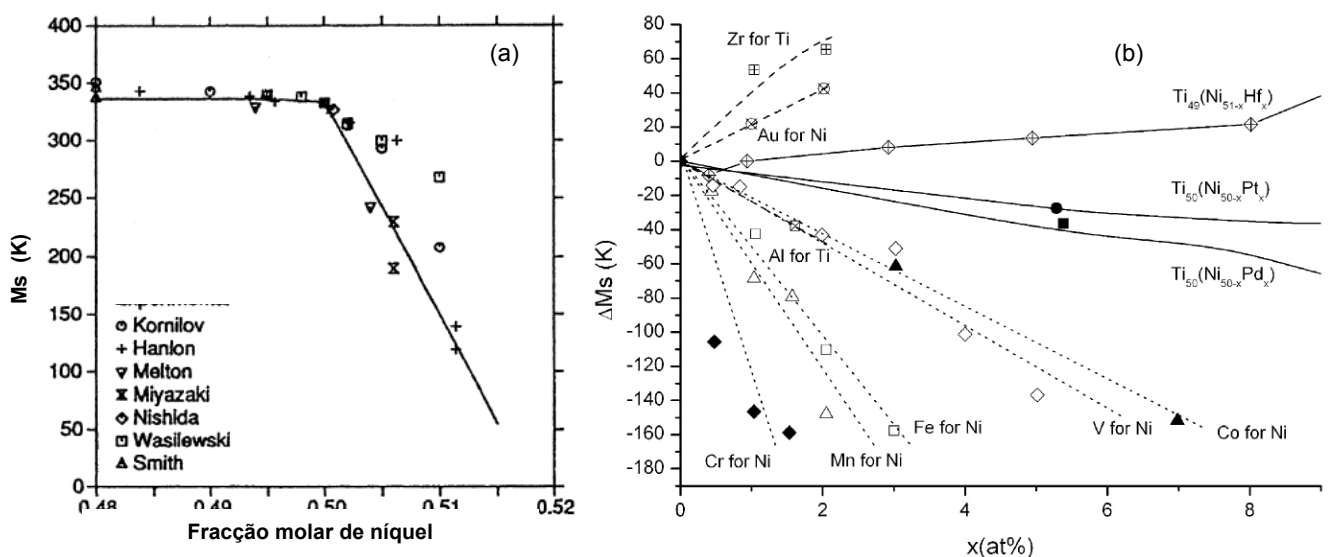


Figura I.6 – a) Um pequeno incremento do teor de níquel produz uma expressiva diminuição de M_s ; b) Variação da temperatura de início da transformação em função do teor de elementos de substituição. De acordo com [16].

De forma resumida, o motivo pelo qual a transformação martensítica depende da composição encontra-se relacionado com a dependência dos módulos de elasticidade da liga em função da composição, módulos esses que por sua vez estão intrinsecamente associados à ligação entre átomos e à densidade electrónica ^[51]. Genéricamente, a adição de elementos de substituição que incrementem a densidade de electrões de valência provocam um aumento dos módulos elásticos resultando numa diminuição de M_s . O Ni em excesso numa liga de Ni-Ti rica em níquel é para este efeito igualmente considerado como um elemento de substituição. Para uma abordagem mais detalhada desta matéria podem ser consultadas as seguintes referências [16], [51] e [52].

No que concerne os restantes factores mencionados, todos eles afectam a transformação martensítica pelo facto de introduzirem, de uma forma ou de outra, obstáculos à sua progressão.

Em cada ciclo de aquecimento e de arrefecimento dá-se o movimento da interface B2/B19' resultando na acumulação de deslocações em torno de defeitos infinitesimais da interface ^[53]. Com o aumento da densidade de deslocações crescem os campos de tensões e distorções na rede cristalina. Igualmente, as deslocações e os defeitos pontuais, gerados no decorrer de um tratamento mecânico, ou a precipitação de partículas metaestáveis de Ni_4Ti_3 , resultando de um tratamento térmico de envelhecimento numa liga de níquel-titânio rica em níquel, introduzem distorções na rede cristalina ^[54] e actuam como uma resistência ao avanço da transformação martensítica ^[16, 55]. Como pode ser visto pela linha solvus assinalada a tracejado na Figura I.4, o níquel possui elevada solubilidade na matriz da austenite. Os precipitados de Ni_4Ti_3 ao nuclearem têm uma forma lenticular ^[56], causando uma distorção da rede de -2,3% na direcção normal ao plano invariante e -0,5% no plano invariante, o que gera um campo de tensões em torno do precipitado ^[16]. As redes de deslocações impedem mais fortemente o movimento da interface fase mãe/martensite do que os precipitados ^[57]. Depreende-se, portanto, que o que possa afectar a mobilidade da interface B2/B19' altera o grau de sobrearrefecimento (o que se traduz numa diminuição de M_s ^[58]) que é necessário para a transformação se dar. As barreiras a essa mobilidade podem inclusivamente suprimir quer a transformação ^[59], quer a precipitação ^[60], aspecto que será mais adiante abordado na secção relativa ao refinamento de grão.

I.2.1 FENÓMENOS DE MEMÓRIA DE FORMA

A transformação martensítica termoelástica determina praticamente todas as propriedades importantes da liga de Ni-Ti com memória de forma, incluindo o efeito de memória de forma e a superelasticidade. A temperatura de transformação martensítica determina em que intervalo de temperaturas esses fenómenos podem ser observados ^[16]. Por motivos de concisão apenas são sucintamente abordados esses dois fenómenos de memória de forma, não sendo referidos designadamente o efeito de memória de forma duplo, o efeito tipo “borracha” e a capacidade de amortecimento.

I.2.1.1 Efeito de memória de forma e superelasticidade

I.2.1.1.1 Efeito de memória de forma

A uma temperatura inferior à temperatura em que se inicia a transformação martensítica ($T_1 < M_f$), vide linha tracejada da Figura I.7, a liga encontra-se no estado martensítico e se lhe for aplicada uma tensão:

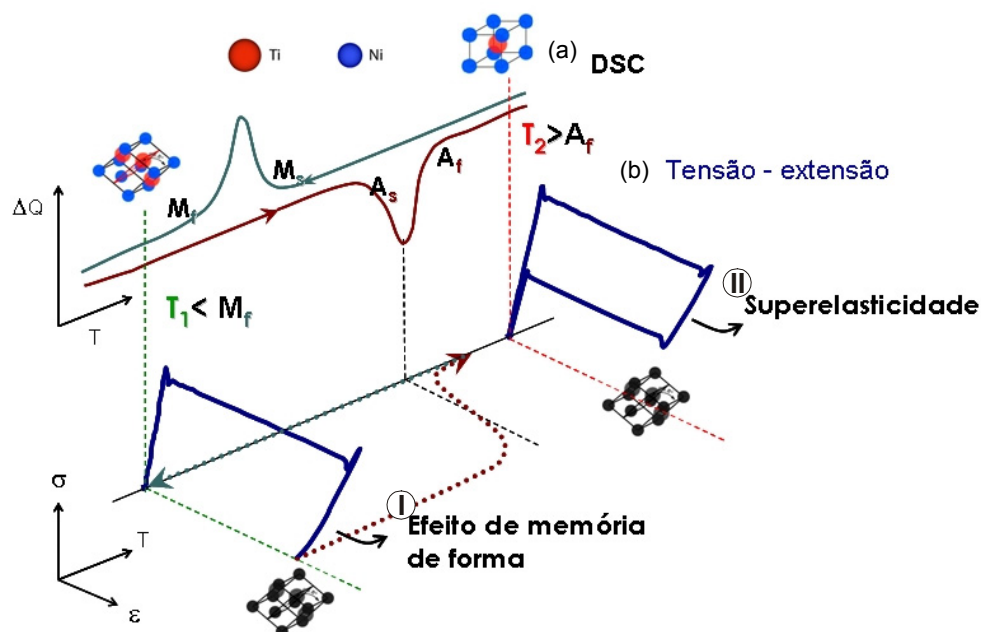
- Ela deforma-se elasticamente;
- Há um patamar, a deformação procede através da reorientação das variantes no seio da martensite;
- Removida a tensão (descarga) a martensite fica orientada e a liga permanece deformada ($\epsilon \neq 0$).

De seguida, se a mesma liga for aquecida, transforma-se totalmente em austenite acima de A_f e a deformação é totalmente recuperada ($\epsilon = 0$), a sua forma inicial é recuperada, conforme é ilustrado pela linha a vermelho escuro da Figura I.7. O aquecimento provoca a transformação de fase (*temperature induced phase transformation*, TIP). Por último, se depois for arrefecida a uma temperatura inferior a M_f ela retorna ao seu estado inicial, ou seja formada de martensite e não deformada. Este fenómeno é designado por efeito de memória de forma.

1.2.1.1.2 Superelasticidade

A superelasticidade refere-se à capacidade que a liga possui, quando se encontra a uma temperatura superior a A_f ($T_2 > A_f$), de regressar à sua forma original após descarga de uma tensão que induziu uma deformação elevada. Tal é explicado pelo facto de, acima de A_f , a tensão promover a formação da martensite, contudo neste caso apenas com uma variante que cresce paralelamente à direcção de aplicação da tensão. Quando a tensão é retirada a martensite transforma-se de novo em austenite e a peça recupera a sua forma original, Figura I.7. Foi a tensão aplicada que causa a transformação de fase e portanto que induziu a formação de martensite (*stress induced martensite*, SIM).

Figura I.7 – Relação entre as temperaturas de transformação no DSC, em a), com o comportamento mecânico da liga, em b), a $T_1 < M_f$ e a $T_2 > A_f$.



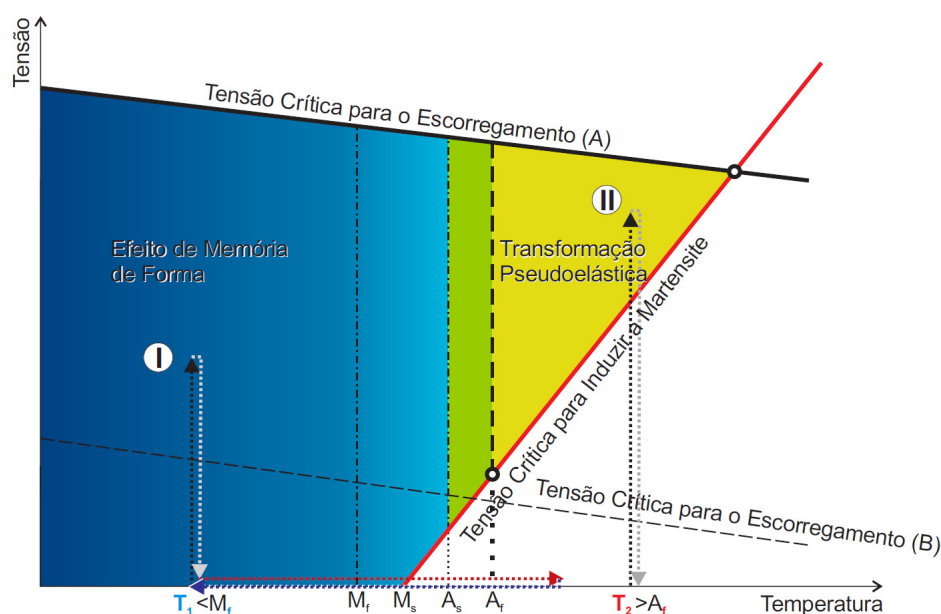
Como se trata nas ligas de Ni-Ti de transformações martensíticas de 1.ª ordem a calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é

uma técnica particularmente adequada para a determinação das temperaturas de transformação. No arrefecimento dá-se um pico exotérmico e no aquecimento um pico endotérmico. Estes picos permitem determinar o início e final das transformações A energia das transformações associadas à libertação e à absorção de calor podem ser determinadas através da área situada abaixo de cada pico.

1.2.1.1.3 Representação no diagrama de tensão versus temperatura

É igualmente possível representar esquematicamente em função da temperatura e da tensão aplicada os domínios de existência da austenite e da martensite. Vários modelos constitutivos que procuram explicar os limites desses domínios são analisados e também propostos em [61] e [62].

Figura I.8 – Diagrama de estado para a transformação $B2 \leftrightarrow B19'$, com a representação esquemática dos domínios de manifestação de fenómenos de memória de forma, e respectiva relação com as curvas patentes na figura anterior: Percurso ①, efeito de memória de forma; percurso ②, superelasticidade. Adaptado de [16].



Na formulação mais simples representada pela Figura I.8 e proposta por Otsuka e Shimizu, de acordo com [10], abaixo da linha, com declive positivo, de tensão crítica que induz a formação de martensite, a liga de Ni-Ti encontra-se completamente austenítica. Esta linha segue uma relação de Clausius-Clapeyron, mas não é uma constante do material^[63]. Acima da linha (A) de tensão crítica para o escorregamento de deslocações ocorre uma deformação plástica do material. Para que as deformações possam ser recuperáveis, por aquecimento ou por descarga, o escorregamento de deslocações deve ser reversível e portanto a tensão aplicada tem que estar abaixo do limiar dessa linha para que ocorra a deformação da martensite (primeira secção do percurso ① da Figura I.8) ou a deformação superelástica da austenite. O efeito de memória de forma ocorre na sequência de uma deformação a temperaturas abaixo de A_s , devendo o material ser aquecido acima de A_f para a recuperação da deformação imposta (percurso ①). A superelasticidade ocorre a temperaturas acima de A_f (percurso ②). No intervalo de temperaturas compreendido entre A_s e A_f os dois fenómenos ocorrem parcialmente.

I.2.2 A FASE R

A presença dos precipitados Ni_4Ti_3 ou de deslocações^[16] potenciam ainda a nucleação de uma fase intermédia dita R. Como Goryczka et al.^[64] realçam, a expressão fase R provém da primeira letra da segunda palavra da frase “distorção romboédrica da fase mãe”. Esta fase pode ser vista como uma distorção da rede cúbica B2 segundo uma das diagonais principais $\langle 111 \rangle_{B2}$ ^[65] e possui uma estrutura trigonal. O ângulo romboédrico^[66] decresce com a diminuição da temperatura. Esse factor não altera contudo o facto de que a distorção da rede cristalina resultante da transformação da B2 em R, cuja extensão de transformação (*transformation strain*) não chega a 1%, será sempre significativamente menor do que os 10% provocados pela transformação em B19’^[16,67]. A transformação $B2 \rightarrow R$ é uma transformação martensítica termoelástica^[56], que compete com a transformação da austenite em B19’^[16]. A sequência de transformação anteriormente de apenas uma etapa passa a contar com, pelo menos, mais uma etapa. Se a fase R surge em primeiro lugar, a sequência passará pelo menos a ser $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$. No entanto, a transformação para a fase R é suprimida se a transformação para a fase B19’ ocorrer primeiro.

Os precipitados Ni_4Ti_3 introduzem uma distorção adicional na rede cristalina afectando mais em termos energéticos a transição entre a estrutura da austenite para a martensite B19’ do que a martensite R, cuja deformação induzida pela transformação, como foi reportado no parágrafo anterior, é de uma ordem de grandeza menor. De forma análoga, as elevadas densidades de deslocações actuam como obstáculos a distorção da rede. A resistência é muito superior em transformações martensíticas que envolvem maiores distorções da rede cristalina como a transformação em B19’, enquanto que o efeito é muito reduzido para transformações que envolvem pequenas distorções da rede como a transformação para a fase R^[16].

Segundo Chrobak et al.^[68] a transição para a fase R pode acontecer em duas etapas e é causada pela heterogénea distribuição de deslocações. Os autores estudaram o efeito da laminagem a frio de uma liga de Ni-Ti rica em níquel, submetida previamente a um tratamento de solubilização dos precipitados, e concluíram que as regiões com menor densidade de deslocações transformam-se em fase R em primeiro lugar (a temperaturas mais elevadas) e as regiões com maior densidade de deslocações transformam-se a temperaturas mais baixas, o que se compreende pela necessidade do sobrearrefecimento ter que ser maior, para a transformação ter início, nas regiões de maior densidade. Também na fase R, as redes de deslocações impedem mais fortemente o movimento da interface fase mãe/martensite do que os precipitados^[57].

A detecção das fases envolvidas e a sequência de transformação pode ser seguida pela já mencionada calorimetria diferencial de varrimento, mas também por um outro conjunto de técnicas experimentais que são sensíveis à estrutura dos materiais em função da temperatura, como a medição da resistividade eléctrica, a microscopia electrónica de transmissão ou a difracção de raios-X. Na Figura I.9 consta o resultado de um ensaio de difracção de raios-X *in-situ* num varrimento em arrefecimento em que estão perfeitamente identificadas as fases (B2, R e B19’) e as transformações envolvidas ($B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$).

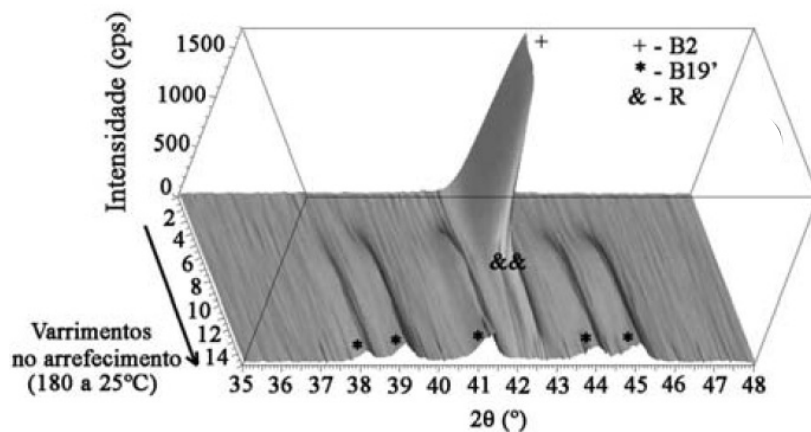
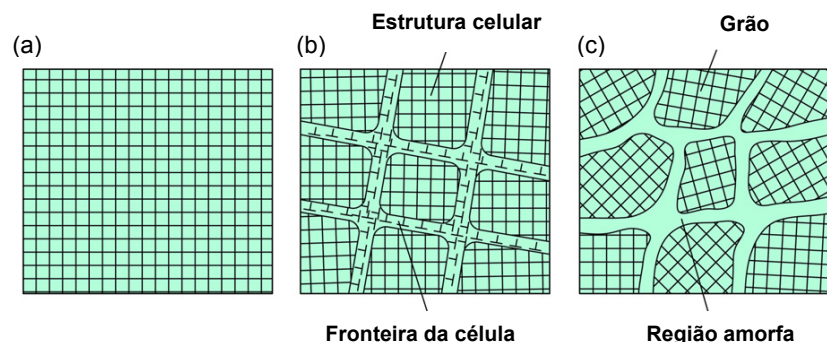


Figura I.9 – Diffractograma de DRX *in-situ* realizado no arrefecimento (radiação Cu K α , variação angular de 2 θ de 35° a 48°), em que foi obtida uma boa representação dos picos das fases B2, B19' e da fase intermédia R. [2]

I.2.2.1 Refinamento de grão por deformação plástica severa nas ligas de Ni-Ti

No decorrer da deformação plástica as deslocações não se distribuem de forma homogênea. Num estágio inicial, para um grau de severidade baixo (densidade de deslocações geradas menor), as deslocações organizam-se espontaneamente em células em que alternam regiões ricas e regiões pobres em deslocações, formando-se estruturas celulares dentro dos grãos (os limites de grão convergem segundo linhas denominadas de junções triplas), vide a Figura I.10.b), dando origem à subdivisão dos grãos. Por este mecanismo são gerados novos limites de grão, alguns dos quais com elevado grau de desorientação angular^[69] (*high angle boundaries*). Com o aumento da severidade da deformação, e consequente acumulação de deslocações, esta subestrutura evolui para uma estrutura lamelar, o grau de desorientação angular aumenta mas alguns dos novos limites de grão mantêm um baixo grau de desorientação angular. A instabilidade associada ao elevado grau de desorientação angular conjugada com a contínua acumulação de deslocações conduz à formação de regiões amorfas^[16].

Figura I.10 – Esquema exemplificando o mecanismo de refinamento de grão: a) Grão grosseiro inicial; b) Formação de estruturas celulares; c) Grão refinado. [70]



A Tabela I.2 sintetiza a relação entre os mecanismos de deformação e o grau de severidade da deformação e a Figura I.11 apresenta imagens obtidas por microscopia electrónica de transmissão (*transmission electron microscopy*, TEM) de uma liga de Ni-Ti rica em níquel sujeita a diferentes graus de severidade de deformação.

Tabela I.2 – Relação entre os mecanismos de deformação e o grau de severidade da deformação, em função da taxa de deformação real, e . (Adaptado de [71])

Baixa $e=0,3$	Elevada $e=1$	Severa $e=2$
Encruamento	Amorfização e nanocristalização por encruamento	Amorfização e nanocristalização
formação de estruturas celulares	formação de estruturas celulares, de zonas nanocristalinas e amorfas	formação de zonas nanocristalinas e amorfas

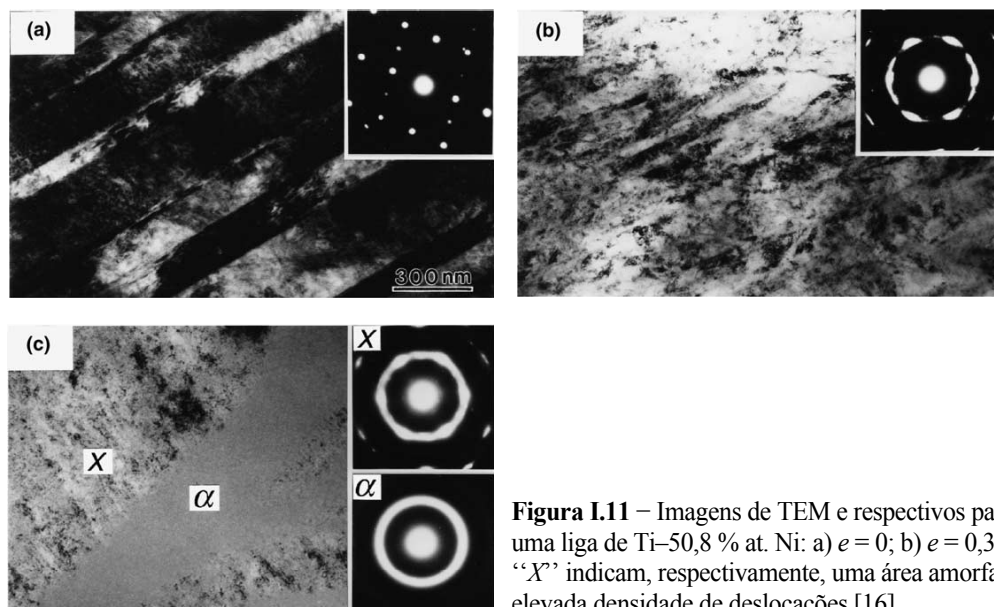


Figura 1.11 – Imagens de TEM e respectivos padrões de difração para uma liga de Ti–50,8 % at. Ni: a) $e = 0$; b) $e = 0,36$; c) $e = 0,92$: “ α ” e “ X ” indicam, respectivamente, uma área amorfa e uma área com elevada densidade de deslocações.[16]

O tamanho de grão afecta fortemente os processos associados à transformação martensítica termoelástica. Numa liga de Ni-Ti nanoestruturada em virtude da elevada densidade de limites grão, portanto interfaces, a transformação da austenite, e a acomodação de maclas de martensite, é impedida sendo necessária uma maior força motriz para nuclear a martensite^[72]. Esse incremento na barreira de nucleação da martensite acarreta uma diminuição da temperatura de início de transformação da martensite^[50]. A barreira para a transformação da austenite em B19' aumenta com a redução do tamanho de grão. Segundo Waitz et al.^[67] a transformação da austenite em B19' é completamente suprimida para grãos com menos de 60 nm. Valiev et al.^[73] considera que em grãos entre 20 nm a 50 nm se dá apenas transformação da austenite em fase R (já para Waitz^[67] é entre 15 e 60 nm) e que abaixo de 20 nm (15 nm, em [67]) não há qualquer transformação. Também seria de esperar que para uma liga de Ni-Ti nanoestruturada a transformação da austenite em fase R fosse mais fácil, visto que a distorção resultante da transformação da B2 em B19' é muito menor e portanto será menos afectada pelos limites de grão^[74].

Prokofiev et al.^[60] evidenciaram que numa liga de Ni-Ti rica em níquel, que tinha sido previamente sujeita a uma deformação plástica severa, apenas em grãos com mais de 150 nm se formavam os precipitados lenticulares de Ni_4Ti_3 , com 20 a 70 nm de comprimento. Os resultados, nas suas palavras, parecem apontar para que os grãos tenham que ser suficientemente largos para permitir a germinação de precipitados de Ni_4Ti_3 . A supressão da precipitação no material de grão refinado pode estar relacionada com os mesmos processos que descrevem as finas zonas desprovidas de precipitados (PFZ - *precipitate free zones*) junto aos limites de grão, nomeadamente a segregação do níquel em excesso para os limites de grão.

Naturalmente, não se pretende com a deformação plástica severa anular as propriedades funcionais das ligas de Ni-Ti através de uma excessiva redução do tamanho de grão, mas antes melhorar as propriedades mecânicas e alargar os domínios de manifestação dos fenómenos de memória de forma. A extensão do refinamento de grão por deformação plástica severa deverá ser tal que para o grão refinado com um tamanho de grão d a resistência mecânica seja máxima, vide *Equação I-1* mas as propriedades funcionais permanecem.

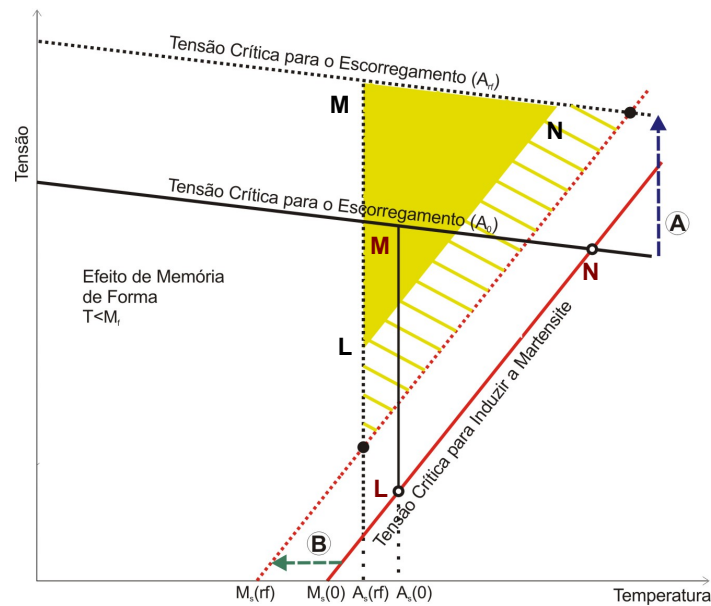


Figura I.12 – Diagrama de estado para a transformação $B2 \leftrightarrow B19'$ para um material não deformado (0) e um material processado por deformação plástica severa com grão refinado (rf), supondo que os diversos declives das tensões sejam insensíveis ao novo estado do material: (A) representa o aumento da tensão crítica a partir da qual se dá a deformação plástica em resultado do endurecimento por refinamento de grão; (B) traduz o sobrearrefecimento necessário para vencer os obstáculos que se opõem à transformação. Destacada encontra-se a área (LMN) correspondente ao domínio de manifestação da superelasticidade de partida, conforme se encontra na Figura I.8. A área tracejada representa o aumento registado do domínio da superelasticidade. Adaptado de [75]

Apenas como registo, na realidade existem mais linhas e domínios nestes diagramas a partir do momento em que há fase R. A Figura I.13 mostra o diagrama de estado de uma liga de Ni-Ti rica em níquel que foi processada por deformação plástica, com 7 regiões de reorientação, de transformação e deformação^[76].

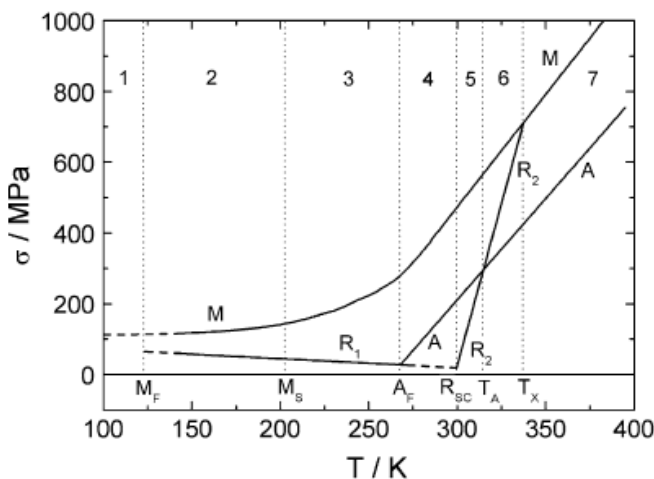


Figura I.13 – Quatro linhas caracterizam a reorientação das variantes de martensite ou a formação da martensite induzida por acção da tensão (linha M), a reorientação das variantes da fase R (linha R1), a formação da fase R induzida por acção da tensão (linha R2), e as tensões a partir das quais é detectada a transformação inversa, $B19'$ a dar austenite, (A).

I.2.3 INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DA LIGA DE NI-TI NAS TEMPERATURAS DE RESTAURAÇÃO

Antes de passar à descrição, na terceira parte deste capítulo, dos processos de deformação plástica severa, segue uma pequena menção ao efeito da composição da liga de Ni-Ti deformada nas temperaturas de transformação.

As propriedades que a liga possuía antes da deformação podem ser restauradas com um tratamento térmico. Com efeito, a energia fornecida pela agitação térmica permite que um conjunto de mecanismos se processem de modo a modificar, ou mesmo anular, os defeitos estruturais existentes e ser obtida a estrutura inicial de grãos não deformados. Estas modificações são progressivas e por isso durante a elevação da temperatura é usual distinguir três estádios^[37,77]:

- Recuperação: Diminuição do número de defeitos pontuais (por eliminação recíproca), redução da densidade de deslocações (também por eliminação recíproca);
- Poligonização: Redução da densidade de deslocações, por rearranjo das deslocações que se afastam uma das outras e se alinham segundo configurações mais estáveis, formando uma nova rede de deslocações constituída por células poligonais;
- Recristalização: Ocorre a formação de novos grãos mais finos, não deformados e mais ou menos equiaxiais.

A Figura I.14 representa o efeito de um tratamento mecânico (TM) à temperatura ambiente (laminagem a frio) para um grau de severidade baixo ($e \approx 0,29$), em função da composição da liga de Ni-Ti, assinalando as temperaturas de activação dos três estádios, atrás indicados. Consta-se que as respectivas temperaturas são mais baixas para o material deformado na fase martensítica. De salientar que um grau de severidade superior irá empurrar para a esquerda as respectivas temperaturas de activação. O grau de severidade aumenta a densidade de defeitos e menos energia térmica será necessário fornecer para que tenham início os mecanismos de aniquilação e de rearranjo associados à recuperação e à poligonização. Já, a recristalização processa-se por germinação e crescimento dos grãos sendo portanto função da temperatura e do número de germes. Estes dependem, por sua vez, do grau de deformação. Por conseguinte, quanto maior for a taxa de deformação maior será o número de germes e maior será o número de grãos recristalizados, menor será o seu tamanho e menor o tempo de incubação antes do início da recristalização.

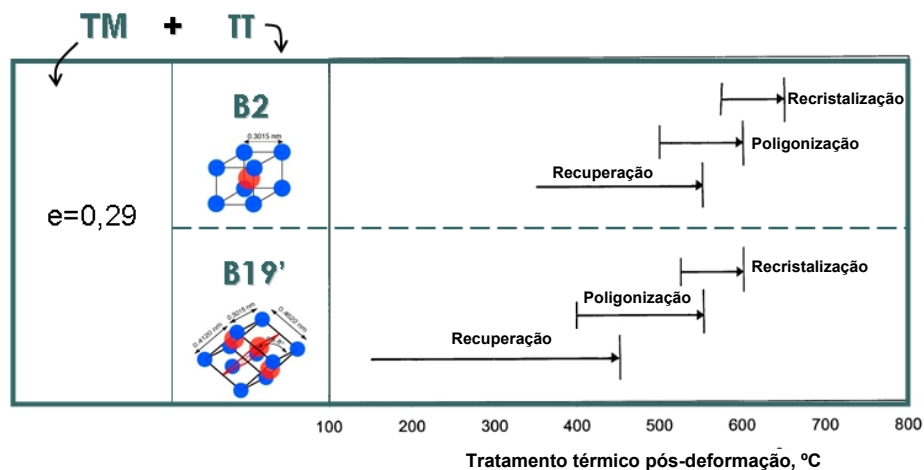


Figura I.14 – Efeito de um tratamento mecânico à temperatura ambiente (laminagem a frio) com grau de severidade baixo ($e \approx 0,29$) em função da composição da liga de Ni-Ti. (Adaptado de [78])

I.3 PROCESSOS DE DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA

Dobrar e forjar é um tratamento térmico e mecânico por deformação intensa adoptado desde a antiguidade para realizar artefactos de ferro. O ferro era trabalhado a uma temperatura abaixo do seu ponto de fusão, com uma manufactura mais fácil quando comparada com os bronzes com elevado teor de estanho, que necessitavam de três etapas distintas de fundição^[79]. Em 1837, numa escavação junto a uma conduta de ar na grande pirâmide de Gizé foi encontrada uma chapa de ferro (com 26 cm por 86 cm e espessura máxima de 0,4 cm) constituída por várias folhas de ferro de diferentes teores de carbono ligadas umas às outras por martelamento, que foi datada de há aproximadamente 2750 anos a.C.^[80]. O método de dobrar e forjar foi particularmente aperfeiçoado por ferreiros de diversas origens e épocas distintas, na fabricação de espadas:

- Na China, as espadas de aço Bai Lian cuja origem remonta pelo menos até ao século I d.C.^[81];
- No Médio Oriente, os sabres de Damasco, fabricados a partir de aço *wootz*^[82] importado da Índia pelo menos a partir do século III até ao século XVIII^[83].

Sobre estes últimos, investigações revelaram a existência de uma estrutura de nanobastonetes de cementite^[82], encapsulados por nanotubos de carbono^[84], numa matriz ferrítica, o que poderá explicar a sua distintiva capacidade de curvar.

I.3.1 ARB

A invenção da laminagem é atribuída ao período renascentista^[85] e consiste em reduzir a espessura de uma chapa metálica por compressão entre dois cilindros contrarotativos, que estão separados um do outro de uma distância inferior à da espessura da chapa. Os cilindros puxam a chapa que sofre uma deformação exercida pelo contacto com a superfície destes. A pressão que os cilindros exercem depende dos seus diâmetros, da redução de espessura, da temperatura, da velocidade de rotação e das propriedades do metal, entre outros factores^[86]. A extensão verdadeira de deformação (que até ao momento tem sido designada por e , grau de severidade) pelo processo de laminagem é dada pela expressão:

$$\text{Equação I-2} \quad e_p = \frac{2 \cdot p}{\sqrt{3}} \cdot \ln \left(\frac{a_f}{a_i} \right)$$

Em que p , representa o número de passagens, a_i a espessura inicial da chapa e a_f a final.

Nas chapas de Ni-Ti processadas por laminagem o grau de severidade queda-se em redor de 2, apesar dos esforços encetados para ir mais além sem que as chapas apresentem fissuras^[71]. Em virtude do aparecimento de fissuras esta técnica não preenche os requisitos de Valiev, inicialmente mencionados na secção I.1.2. Ela não é considerada como um processo de deformação plástica severa, também porque a cada nova passagem a espessura da chapa vai sendo gradualmente reduzida. Em alternativa, em 1998 um conjunto de cientistas da Universidade de Osaka, no Japão, desenvolveu um processo designado de ARB^[87] (*accumulative roll-bonding*), que se traduz pela laminagem repetitiva de duas chapas sobrepostas de mesma espessura. As duas chapas são previamente preparadas superficialmente (limpeza e decapagem mecânica) para uma melhor adesão entre si. Depois são laminadas, obtendo-se uma única e nova chapa. Essa nova chapa é seccionada em duas partes iguais, cada parte é repreparada superficialmente antes de ser empilhada e o processo volta a ser repetido, conforme é representado na Figura I.15.a). É um processo de laminagem com união. Se a razão entre a espessura final e inicial for de 0,5 a expressão anterior do grau de severidade para o processo ARB é $e_p = 0,8 p$. Recentemente, um processo semelhante foi encetado à temperatura ambiente com uma liga Ni-Ti rica em titânio (50,1% at. Ti), ensanduichado entre placas de aço, para uma espessura em cada passagem de 0,25 mm. Os espécimes eram portanto bastante finos, mas o grau de severidade atingido foi de 16,8 para o qual a estrutura resultante passou a estar quase completamente amorfa^[88].

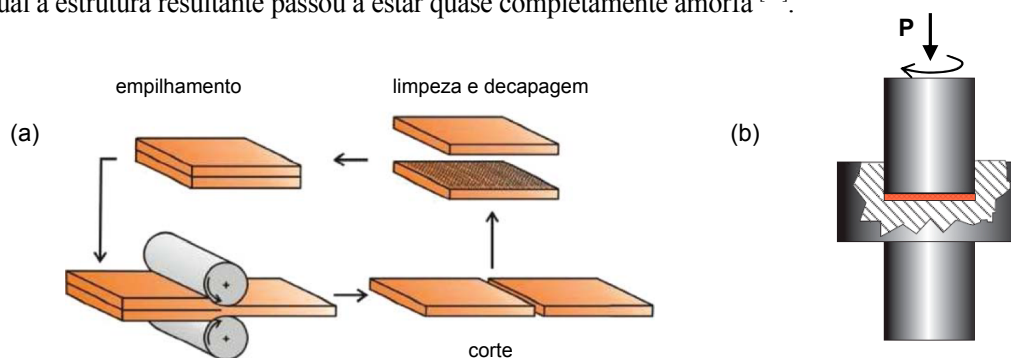


Figura I.15 – a) No processo ARB as duas chapas iniciais são unidas e reduzidas por laminagem: Quanto maior o número de repetições mais acumulada é a deformação^[89]; b) No processo HPT uma peça é mantida entre dois êmbolos e deformada por torção sob elevada pressão^[90].

I.3.2 HPT

A torção sob elevada pressão – *high pressure torsion* (HPT) – é aplicada de forma sistemática a partir da década de 80 do século passado na URSS^[91], mas foi pela primeira vez proposta em 1943 pelo prémio Nobel

de física P.W. Bridgman (1882-1961). Uma amostra com uma forma, usualmente, de disco é colocada entre dois êmbolos submetidos a uma tensão compressão de vários gigapascals e sujeita a uma torção imposta pela rotação de um dos êmbolos, vide Figura I.15.b). Forças superficiais de atrito deformam o disco por um esforço de corte pelo que a deformação prossegue sob condições quasi-hidroestáticas. É considerada a técnica de produção de materiais nanoestruturados mais efectiva no que concerne o tamanho de grão final obtido, estando contudo limitada a pequenos espécimes relativamente finos com menos 1 mm e um diâmetro inferior a 20 mm^[91]. Por esse motivo, é também considerada como uma técnica apropriada essencialmente à investigação fundamental^[92,93] ainda que num artigo de 2011 Valiev e Langdon apontem pistas para expandir a sua utilização^[94]. O grau de severidade (e_m) deste processo é dado por^[95]:

$$\text{Equação I-3} \quad e_m = \ln \left(1 + \frac{2\pi \cdot m \cdot r}{\sqrt{3} \cdot h} \right)$$

Em que m representa o número de rotações e r e h são respectivamente o raio e a espessura do disco.

São numerosos os estudos dedicados à deformação plástica severa de Ni-Ti por HPT, sendo aqui somente assinalados os efectuados pelo CENIMAT e a Universidade de Galati por se terem realizado com peças inabitualmente espessas, com 3,8 e 6,7 mm^[96,97,98,99].

I.3.3 EXTRUSÃO ANGULAR POR CANAIS DE SECÇÃO IDÊNTICA

A designação anglófona varia segundo o autor *equal channel angular extrusion* (ECAE)^[100] ou *equal channel angular pressing* (ECAP)^[101].

Este processo foi desenvolvido por V.M. Segal em Minsk, na actual Ucrânia, em 1972^[100]. O ECAP consiste num processo de deformação plástica severa onde um sólido é sujeito a um esforço de corte ao passar pela região de intersecção de dois canais de secção idêntica. A passagem através dos canais não altera significativamente as dimensões do material. Resumidamente, alguns dos principais parâmetros de processamento do ECAP são^[8,102]: a temperatura a que se realiza a deformação, a pressão aplicada, a velocidade de deformação imposta, a geometria do molde (forma da secção do canal, os ângulos entre os canais), o coeficiente de encruamento do material, o atrito entre o molde e a peça, o número de passagens e a *route* (via) escolhida, vide Figura 6. Somente estes dois últimos parâmetros são doravante, brevemente abordados, bem como ainda a questão da distribuição heterogênea da deformação.

I.3.3.1 Ângulos e o número de passagens

Estes dois parâmetros determinam a extensão nominal de deformação aplicada (vide Tabela I.3) e são dados pela seguinte expressão^[103]:

$$\text{Equação I-4} \quad \varepsilon_N = \frac{N}{\sqrt{3}} \left[2 \cdot \cot \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) + \Psi \cdot \sec \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) \right]$$

Em que N , representa o número de passagens e Φ o ângulo de intersecção entre os canais e Ψ o ângulo de curvatura da parte inferior dos canais, ambos em radianos, vide a Figura I.16.

A extensão nominal (ε_N) relaciona-se com a extensão verdadeira de deformação (e_N) através de^[95,104]:

$$\text{Equação I-5} \quad e_N = \ln(1 + \varepsilon_N)$$

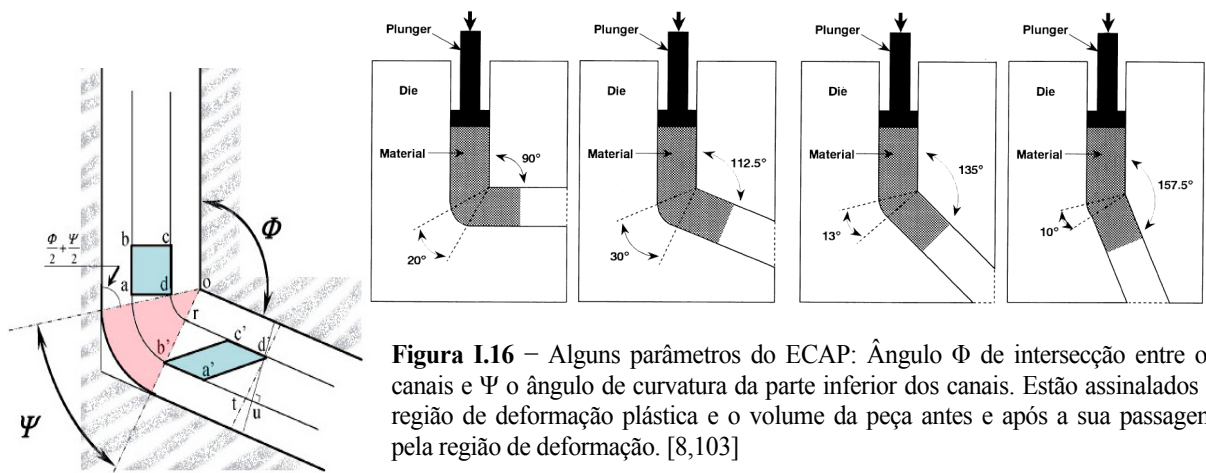


Figura I.16 – Alguns parâmetros do ECAP: Ângulo Φ de intersecção entre os canais e Ψ o ângulo de curvatura da parte inferior dos canais. Estão assinalados a região de deformação plástica e o volume da peça antes e após a sua passagem pela região de deformação. [8,103]

Tabela I.3 – Taxa de deformação aplicada, em função do número de passagens (N) e dos ângulos Φ e Ψ dos moldes esquematizados na Figura I.16. [103]

ε_N	N	$\Psi = 20^\circ$		$\Psi = 30^\circ$		$\Psi = 13^\circ$		$\Psi = 10^\circ$	
		$\Phi = 90^\circ$		$\Phi = 112.5^\circ$		$\Phi = 135^\circ$		$\Phi = 157.5^\circ$	
~ 1	1	1.05	2	1.42	3	1.40	6	1.37	
~ 3	2	2.11	3	2.13	5	2.34	9	2.05	
~ 4	4	4.22	6	4.27	9	4.21	19	4.33	
~ 5	5		7	4.98	11	5.14	21	4.78	

I.3.3.2 Via, condicionada pela secção do canal

A via (*route*) é entendida como a rotação dada à peça entre cada passagem. Existem 4 vias básicas de processamento por ECAP e cada uma delas introduz diferentes planos de escorregamento (Figura I.17b) que geram significativas diferenças em termos da microestrutura final da peça. A via é condicionada pela secção transversal do canal e portanto pela forma da peça a deformar (ambas estão intimamente ligadas). No caso da referida secção não ser quadrangular mas rectangular a peça apenas poder ser rodada de 180° , vide Figura I.17c, razão porque é acrescentado o subíndice z na via básica Bc.

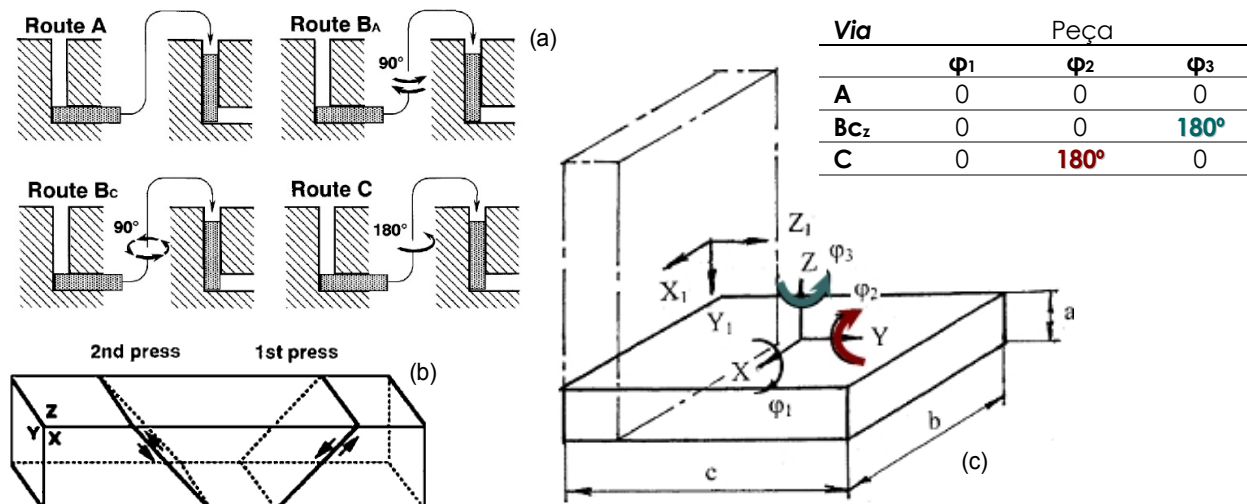


Figura I.17 – a) As 4 vias básicas de rotação (0° , 90° , 180°) em torno do eixo longitudinal da peça; b) Route C: Plano de escorregamento na 1.^a e depois na 2.^a passagem; c) Peça de secção quadrangular com um comprimento (c) maior do que a largura (b) e espessura (a) e respectivas rotações possíveis. [8,102]

I.3.3.3 Distribuição heterogênea da deformação

Utilizam-se vários modelos matemáticos para estimar a forma e a extensão da região de deformação plástica (*plastic-deformation zone*, PDZ) e a distribuição macroscópica da taxa de deformação introduzida durante o processamento por ECAP. Os modelos mais comuns e mais utilizados desprezam o efeito do atrito dos canais do molde e consideram que o material tem um comportamento rígido-plástico com encruamento linear. Esses modelos diferem apenas quanto à forma da região de deformação plástica, vide Figura I.18. Reporte-se ao artigo de Stoica et al.^[105], e às respectivas referências aí contidas para uma explicação mais detalhada.

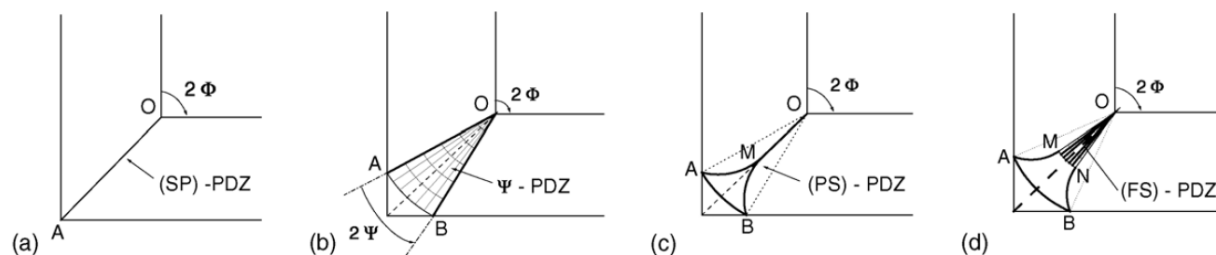


Figura I.18 – Quatro modelos para a região de deformação plástica. [105]

Há a acrescentar que os modelos em questão diferem entre si na forma como é abordada a questão de se a rotação de um corpo rígido se efectua num plano de escorregamento (modelo SP-PDZ) ou numa região (os restantes).

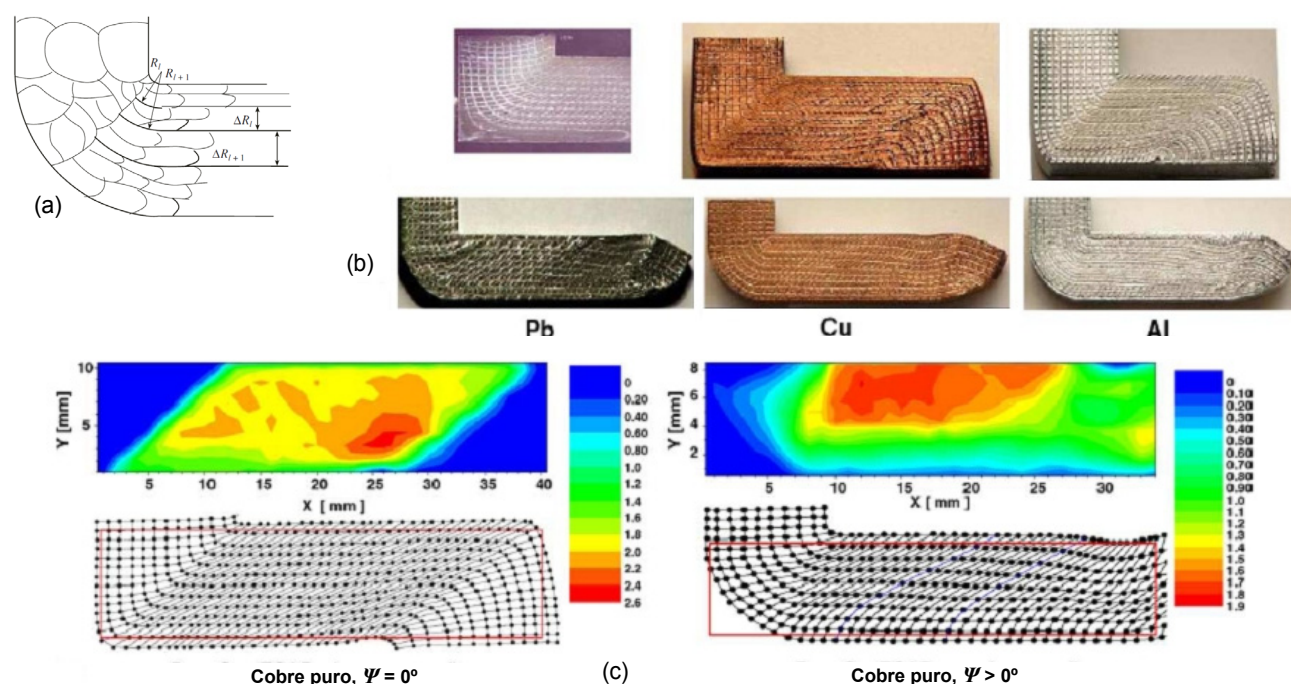


Figura I.19 – a) Encruamento heterogêneo^[106], no modelo Ψ -PDZ, de um material com comportamento rígido-plástico evidenciando a formação de bandas ao longo da espessura da secção transversal do molde (quanto maior for a distância à parede superior do canal menos refinados estão os grãos e menor a velocidade angular associada à rotação dos grãos⁴); b) Distribuição da taxa de deformação na peça quando composta por Al, Cu e Pb; c) Grelha de pontos retirados da imagem da peça de Cu e respectiva modelação computacional por elementos finitos^[105].

⁴ Em contraste com um meio contínuo, as ligações interatómicas da rede cristalina não permitem que o material gire. Por conseguinte, a velocidade angular diminui continuamente com o maior raio de curvatura da trajectória^[106].

Quando a forma da região de deformação plástica se distancia do modelo SP-PDZ há lugar a uma distribuição heterogênea da deformação na secção transversal das peças processadas por ECAP^[107]. Já, as opiniões dividem-se quanto ao papel do atrito e do raio de curvatura sobre a distribuição heterogênea da deformação, conforme é reportado respectivamente em [108] e [101].

O processamento por ECAP nas ligas de memória forma de Ni-Ti pode conduzir à formação homogênea de grãos equiaxiais, a partir de oito passagens^[17], com cerca 200 nm^[109]. De acordo com Braivloski et al.^[110], o potencial de refinamento de grão das técnicas de deformação plástica severa por processamento por HPT e ECAP, quando aplicadas às ligas de memória de forma de níquel-titânio, está graficamente ilustrado na Figura I.20, onde:

- O processamento por HPT abaixo de 300°C (para graus de severidade ϵ de 1,5 a 6...8) resulta numa estrutura mista com regiões amorfas (AM) e estruturas nanocristalinas (NC);
- A menor temperatura de processamento por ECAP corresponde a 350 °C, resultando numa estrutura submicrocristalina (SMC), i.e. com um tamanho de grão superior a 100 nm.

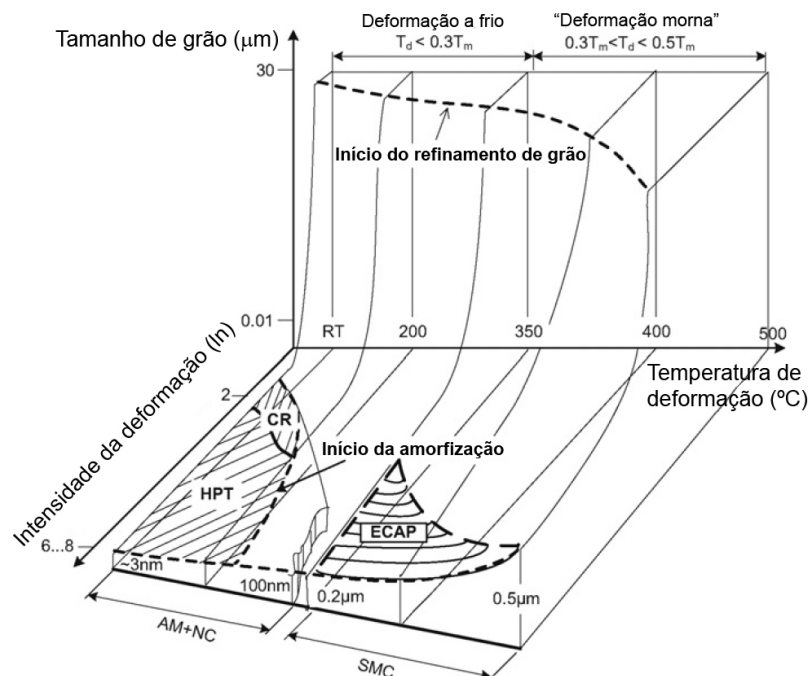


Figura I.20 – Potencial de refinamento de grão do processamento por ECAP, HPT e laminagem a frio (CR) para ligas de memória de forma de níquel-titânio no espaço severidade de deformação–temperatura de deformação–tamanho de grão.[110]

II MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo encontra-se organizado em três partes. A primeira apresenta as ligas estudadas. A segunda parte para além de apresentar os diversos equipamentos utilizados no processamento por ECAP, identifica as dificuldades que foram detectadas no decorrer dos ensaios preliminares e as soluções encontradas. Ainda na segunda parte é proposto um modo operativo. Na última parte deste capítulo, são descritos os métodos de caracterização das peças processadas por ECAP.

II.1 LIGAS DE Ni-Ti ESTUDADAS

As duas ligas de memória de forma de níquel titânio de composições quase equiatômica alvo de estudo são providenciadas pela *Memory-Metalle, GmbH*, uma ligeiramente mais rica em titânio (dita H com 49,4 a 49,6% at. de Ni) e outra ligeiramente mais rica em níquel (dita S com 50,8% at. Ni), que apresentam, respectivamente, acima da temperatura ambiente temperatura ambiente características de memória de forma e de superelasticidade. Ambas encontram-se sob a forma de chapa:

- A liga H na forma de chapa (espessura: 5,3 mm; 82×225 mm²), IC# 1424, laminada a quente, em que a camada de óxido foi removida por ataque químico, com uma espessura de 5,3 mm e com 82×225 mm²;
- A liga S na forma de chapa (espessura: 3 mm; 105×210 mm²), IC #1406, laminada a quente, recozida sob tensão, tratada por jacto abrasivo e com uma superfície de óxido.

Em virtude das propriedades das ligas de Ni Ti serem sensíveis à sua história de processamento ^[111,112], o material retirado da chapa de liga H (IC# 1424) foi sujeito a um tratamento térmico a 500°C durante 30 minutos e depois arrefecida ao ar. O mesmo já não foi realizado para a liga S de modo a evitar fenómenos de precipitação. O intervalo de temperaturas de aquecimento para uma solubilização completa dos precipitados de uma liga de Ni-Ti rica em níquel é de 700°C a 900°C^[54], ao que deve seguir um arrefecimento muito rápido, como uma têmpera em água numa solução alcalina, para que se dê apenas a transformação martensítica.

As chapas de ligas S e H como recebidas e H termicamente tratada (TT) foram caracterizadas através das técnicas indicadas na Tabela I.3:

Tabela II.1 – Técnicas de caracterização utilizadas nas ligas antes de submetidas a ECAP.

Liga	Técnicas	
	DSC	DRX
H, IC# 1424 (como recebida)	x	x
H, IC# 1424 TT (tratada termicamente)	x	
S, IC #1406 (como recebida)	x	x

II.2 MÉTODO DE PRODUÇÃO DE MATERIAL NANOESTRUTURADO

II.2.1 ECAP, EQUIPAMENTO

O processamento por ECAP no CENIMAT alicerçou-se em três dispositivos, a prensa, com os meios de fixação, o molde, com os seus anéis de aperto e punção, e um forno.

Figura II.1 – Prensa *Komage K15*, com sem fim de rosca trapezoidal, para fixar o molde e ajustar o curso do punção.



O dispositivo mecânico que despendeu a energia necessária para que a peça passasse nos canais do molde foi uma prensa *Komage*, modelo K15 (Figura II.1), da *Gellner Maschinenfabrik KG*, com a capacidade de atingir 150 kN de pressão, a uma velocidade, de acordo com as especificações técnicas do fabricante, mínima de 20 mm.s⁻¹ e máxima de 87,5 mm.s⁻¹.

Entre os dois moldes disponíveis, ambos com uma abertura de secção recta com 4×10 mm², e com ângulos Φ de 115 e 120°, foi escolhido aquele com o maior ângulo Φ , 120°, fundamentalmente porque as ligas de Ni-Ti são difíceis de deformar e por se tratar de um dos primeiros trabalhos de ECAP desenvolvidos no CENIMAT. Por estas razões e porque a microestrutura se torna mais homogênea a cada passagem, realizou-se apenas uma passagem (N=1). Portanto, de acordo com a *Equação I-4* e *Equação I-5*, a extensão nominal (ϵ) e a extensão verdadeira (e) são aproximadamente de 0,61 e 0,48.

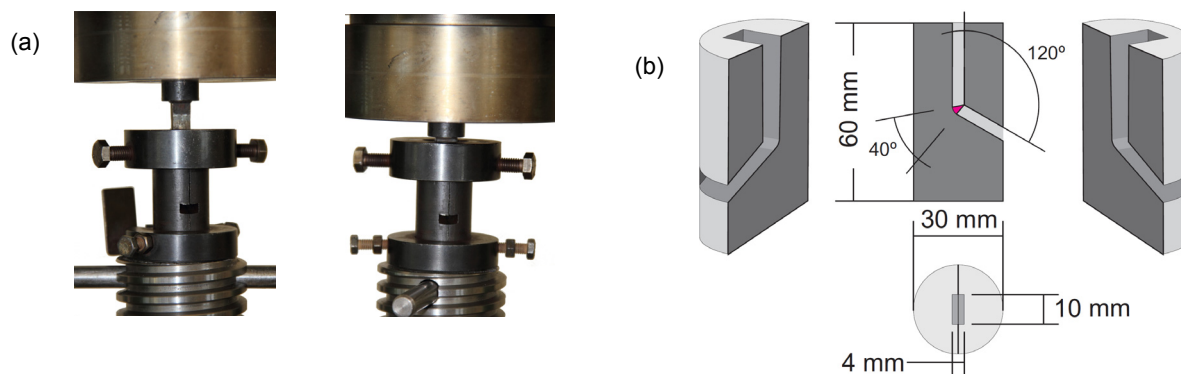


Figura II.2 – a) Molde fechado e montado no sem fim antes e após o ECAP, curso máximo do êmbolo; b) Molde utilizado, dimensões e ângulos.

Segundo Braivlosky e al.^[54], o refinamento de grão de materiais policristalinos por deformação plástica severa é mais eficiente a temperaturas de cerca de 20 a 30% da temperatura (absoluta) de fusão. O trabalho exploratório do Dr. Corneliu Craciunescu no CENIMAT, concluiu que o intervalo de temperaturas de processamento para as ligas de Ni-Ti deve ser de pelo menos 350°C para que o ECAP com a prensa disponível seja viável, e a não mais de 500°C, para evitar fenômenos de oxidação e maximizar a capacidade de nanoestruturação.

Recorreu-se por isso, para aquecer o molde e a peça, ao forno de câmara, modelo MLM da *Termolab*, com uma secção recta de 200×200 mm² e 300 mm de profundidade (12 litros de capacidade), com capacidade para atingir os 1200°C. As 8 unidades resistivas em fio Kanthal A1 (Liga de Cr Al Fe Co) que possui fornecem 3,75 kW de potência e são comandadas por um controlador *Eurotherm 3216CC*.



Figura II.3 – Forno MLM.

II.2.2 ENSAIOS PRELIMINARES

Com o objectivo de serem identificadas as principais dificuldades e determinado o modo operativo foram efectuados ensaios exploratórios com peças de alumínio e de aço de vários comprimentos, a 25°C e a 150°C, recorrendo às vias A, C e B_{Cz} (vide Figura I.17) O resultado dessas experiências revelou:

1. A dificuldade de abrir o molde e de retirar a peça deformada do seu interior;
2. A existência de uma saliência ao longo de todo o comprimento da parte inferior das peças (segregação de material para o espaço vazio resultante das duas partes do molde selado não estarem perfeitamente em contacto), especialmente de alumínio, conforme é mostrado na Figura II.4.a;
3. Uma diferença entre a temperatura esperada no molde e a lida no controlador;
4. Que o molde, previamente aquecido no forno, tinha que ser levado céleremente para a prensa sem que houvesse lugar a perdas excessivas de calor;
5. Que o comprimento da peça teria que ser ajustado de modo a que a “cauda” pudesse passar completamente pelo primeiro canal do molde (Figura II.4.b).

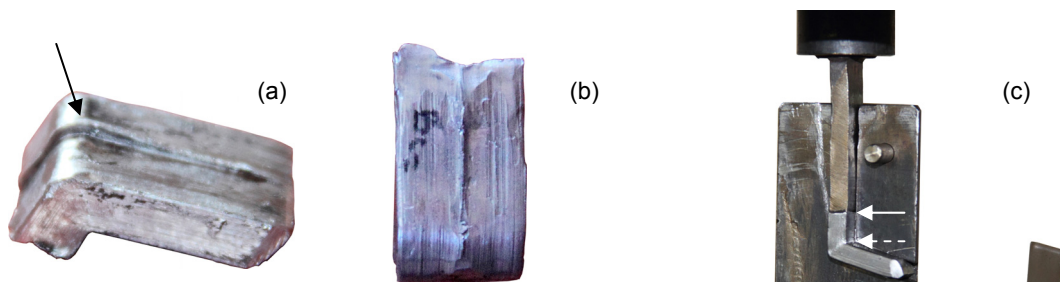


Figura II.4 – a) Peça de alumínio processada por ECAP a 150°C, colocada com o fundo virado para o observador para evidenciar a saliência ao longo do seu comprimento; b) Fundo da peça de aço processada pela route B_{CZ} ; c) Peça de aço processada por ECAP a 150°C com a “cauda” ainda no primeiro canal.

Para procurar superar as dificuldades mencionadas em 1 e minimizar o atrito quando a peça é empurrada, optou-se pelo uso de um lubrificante estável a temperaturas relativamente elevadas, o dissulfeto de tungstênio – WS_2 (utilizado nas indústrias, entre outras, de moldes e de ferramentas de corte).

Quanto às questões identificadas em 3 e 4, bem como a de minorar a inércia térmica associada à introdução no forno do molde e da peça à temperatura ambiente foi necessário traçar perfis de temperatura de aquecimento. Para esse efeito foi introduzido um termopar no interior de uma cavidade que foi previamente aberta numa peça de aço. O molde (e a peça nele inserido com o termopar) foi colocado no eixo longitudinal do forno a cerca de 180 mm de distância da porta e pousado sobre duas placas cerâmicas com 40 mm de altura, no total, e depois traçados os perfis de aquecimento, vide Figura II.5, a partir das leituras do controlador e do termopar. Decorrido uma hora, o molde com a peça e o termopar foram retirados e registado a perda de calor na peça, de 10 em 10 segundos durante 4 minutos. Para 400°C e 450°C foi encontrada uma perda aproximadamente de 25°C e 28°C por minuto e assumiu-se para todos os ensaios uma perda de 30°C por minuto.

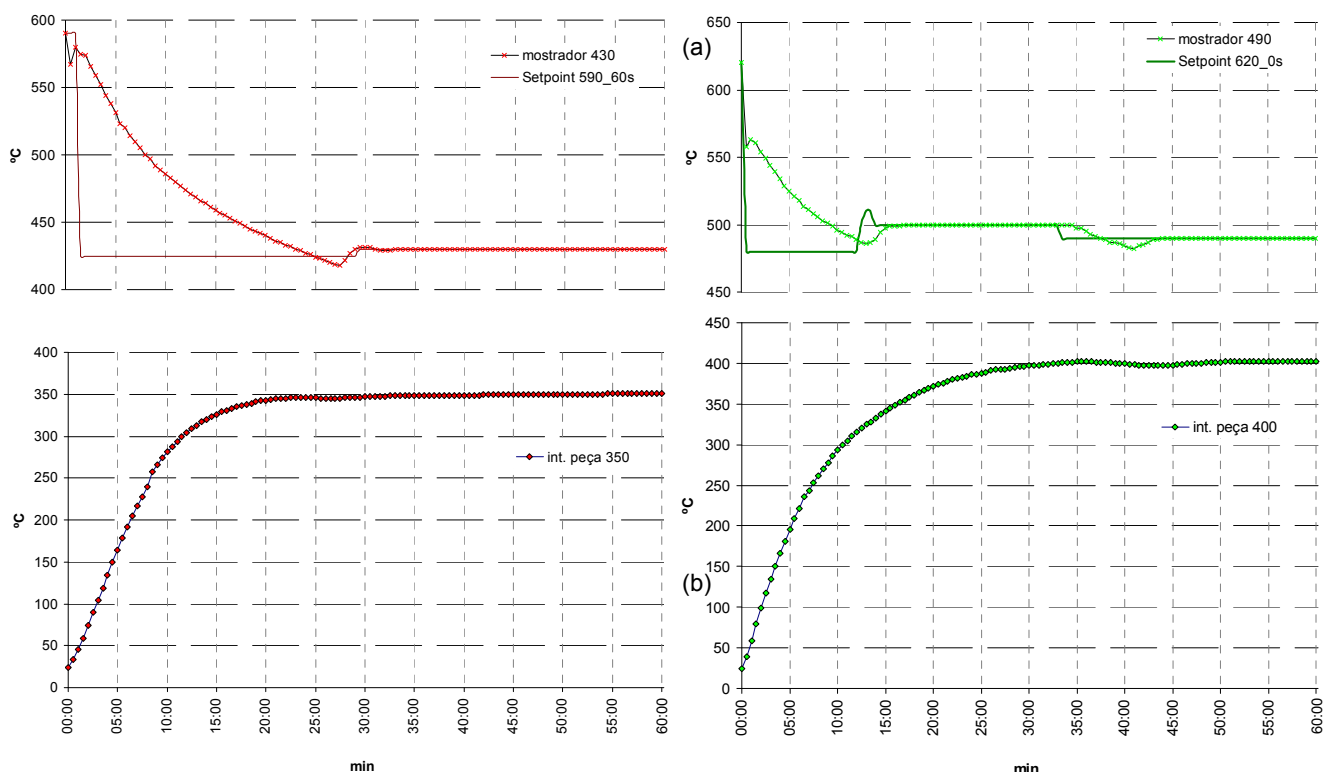
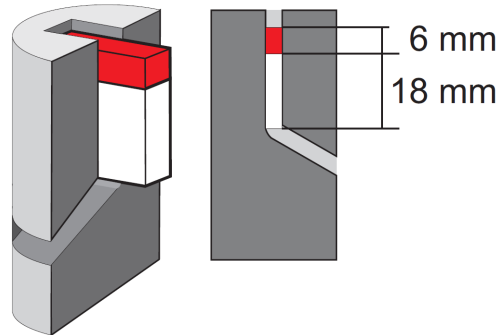


Figura II.5 – a) Registo da temperatura programada no controlador (*setpoint*) e da temperatura lida no mostrador; b) Temperaturas lidas no termopar em contacto com a peça, perfis para 350°C, à esquerda, e 400°C, à direita.

A solução encontrada para que a “cauda” da peça passasse completamente pelo primeiro canal consistiu em introduzir uma peça descartável de aço entre a peça de interesse e o punção. O comprimento da peça descartável e da peça de interesse foram ajustados, conforme ilustra a Figura II.6, de modo a que o punção continuasse a estar alinhado e a ser devidamente guiado pelas paredes do canal e o seu curso findasse a cerca de 6 mm do canto formado pelos dois canais. Para que a peça descartável fosse capaz de suportar a carga sem se deformar ou partir, o aço foi submetido a tratamento de endurecimento por têmpera (permanência no forno MLM a 900°C durante 10 minutos, seguido de têmpera em água a 100°C) e a um revenido (permanência no forno a 200°C durante 15 minutos, arrefecimento ao ar).

Figura II.6 – Molde com a peça descartável, a vermelho, e a peça de interesse a branco.



II.2.2.1 Evolução da força aplicada no processamento ECAP

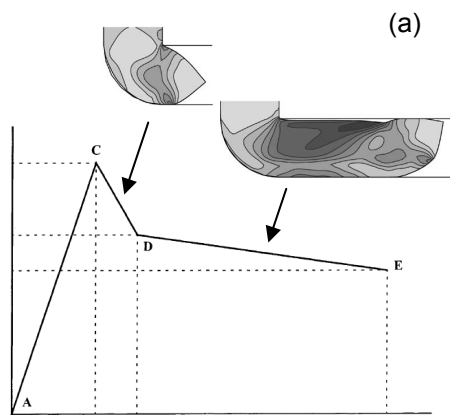
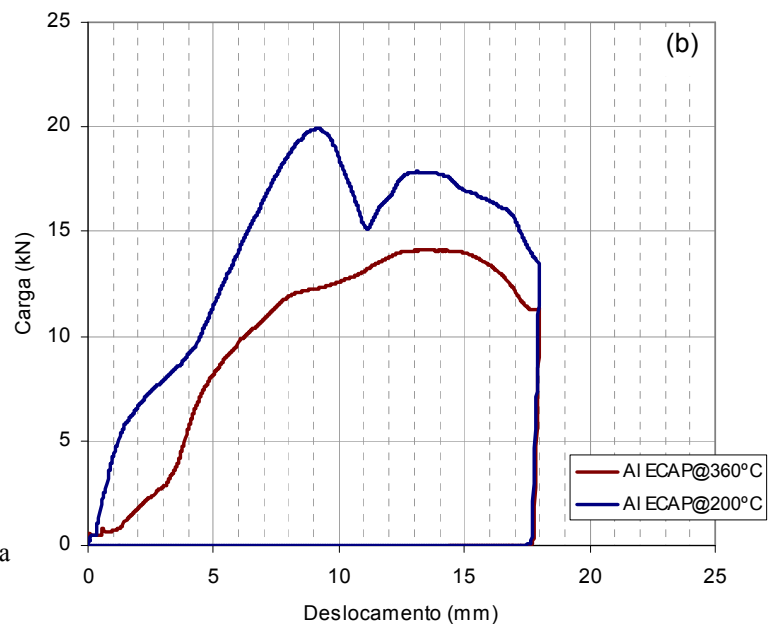


Figura II.7 – a) Curvas carga-deslocamento do punção para peças de alumínio de 18 mm de comprimento processadas por ECAP a 200°C e a 350°C; b) Curva ideal (adaptado de [113] e de [114]).



Ainda no quadro da realização de ensaios preliminares, foram feitos dois testes de extrusão de modo determinar a evolução da força aplicada no decorrer de ECAP com peças de alumínio. Os ensaios também visavam estabelecer as condições operatórias mais favoráveis para a realização de testes similares mas com peças de Ni-Ti. Os testes efectuaram-se no CENIMAT na máquina de tracção Autograph *Shimadzu*, modelo AG500Kng, equipada com uma célula de carga *Shimadzu* tipo SFL-50kN AG, com capacidade máxima para exercer 50 kN.

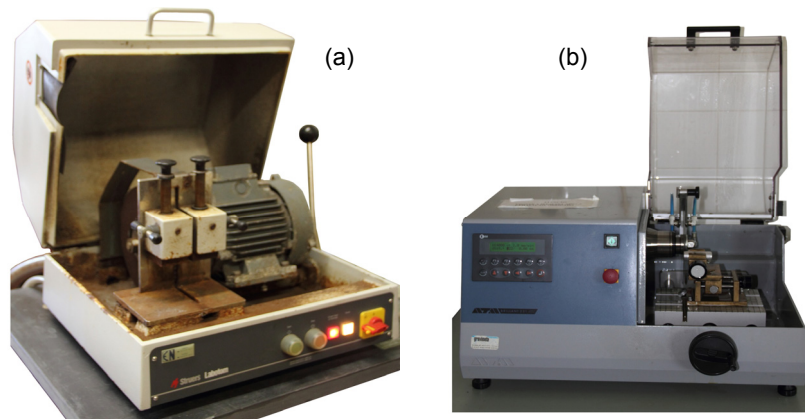
As curvas de carga em função do deslocamento do punção apresentam idealmente três domínios^[113], vide a Figura II.7. O primeiro domínio, A-C, corresponde ao incremento da carga exercida sobre peça que se encontra obstaculizada pela superfície inferior do segundo canal. O valor da carga máxima (C) é atingido quando a zona de deformação plástica (PDZ) do molde está plenamente preenchida e a cabeça da peça começa a curvar^[114]. A carga diminui para um mínimo local (D), a deformação plástica na cabeça decresce e zonas contíguas da peça começam a entrar na PDZ e a “escoar”. A transição para o domínio D-E dá-se quando a região da cabeça da peça deixa a PDZ^[114].

A temperatura de processamento, a fricção e a taxa de encruamento modificam essa evolução ideal da carga aplicada em função do deslocamento do punção, como aliás é bem evidenciado pelas curvas obtidas para os testes com o alumínio.

II.2.3 PREPARAÇÃO DAS PEÇAS DE NiTi

Em virtude das dimensões das chapas das ligas H e S procedeu-se a um primeiro corte grosseiro com a máquina de corte Labotom da *Stuers* (com um disco de carboneto de silício de 2 mm de espessura) localizada no Departamento de Ciência dos Materiais.

Figura II.8 – Máquinas de corte utilizadas: a) Labotom da *Stuers* ; b) *ATM Brilliant 221*.



No caso da liga H, que recorde-se veio fornecida na forma de uma chapa com uma espessura de 5,3 mm, houve a necessidade de recorrer a um desbaste para remover 1,3 mm de material. Após uma troca de impressões com docentes do Departamento de Engenharia Mecânica e Industrial (DEMI), em que foram ponderados a dificuldade de maquinar o material^[115,116,117,118,119] e os meios de maquinagem disponíveis na Secção de Tecnologia Industrial (STI) do referido departamento, optou-se por utilizar a rectificadora plana, semi-manual, de eixo horizontal da *Sunlike Machinery*, modelo SSG-2550AH, apresentada na Figura II.9. A velocidade de rotação imprimida pelo equipamento ao rebolo é um parâmetro fixo e definido pelo fabricante, sendo de 3000 rotações por minuto (rpm).

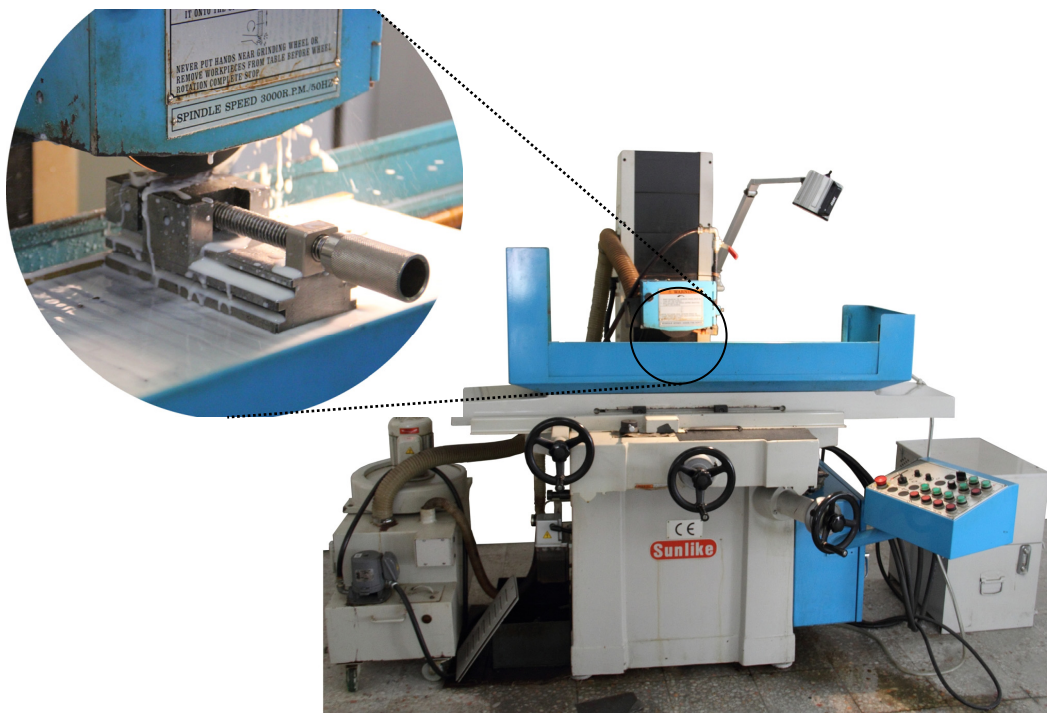


Figura II.9 – Imagem da rectificadora plana, semi-manual, de eixo horizontal da *Sunlike Machinery*, com um detalhe, no canto superior esquerdo, do rebolo a maquinar uma peça.

A rectificadora dispunha de um rebolo de carboneto de silício de 13 mm de espessura da *Dragão Abrasivos*. Em virtude das ligas estudadas serem paramagnéticas utilizou-se um torno de aço para prender as peças e fixar o conjunto à mesa. No final de cada ciclo automático de deslocamento, rectilíneo longitudinal e transversal, sob toda a superfície da peça, foi sendo incrementada manualmente a rectificação de 0,01 mm em 0,01 mm até perfazer metade da espessura a remover. Após o desbaste de parte do volume de material de uma face, as peças eram viradas e era repetida a sequência na outra face.

As chapas de liga S e H resultantes do corte grosseiro e da rectificação foram depois cortadas na *ATM Brilliant 221*, da STI (que dispõe de um torno para a fixação de peças com uma abertura máxima de 50 mm) para a obtenção de peças com 10 mm de largura e 18 mm de comprimento. Para esse fim, foi utilizado um disco de corte de carboneto de silício com 1 mm de espessura e com 127 mm de diâmetro. Os seguintes parâmetros foram introduzidos no painel de controlo da Brilliant:

- Velocidade de avanço de 1 mm.min⁻¹;
- Velocidade de rotação do disco 4000 rpm.

Sempre que se verificou que as peças não cumpriam por excesso com as dimensões desejadas, devido sobretudo à flexão do disco de carboneto de silício à medida que se dava o avanço do corte, procedeu-se a uma rectificação nos moldes atrás enunciados.

O problema inverso das peças de liga H colocava-se para as peças de liga S. Era necessário adoptar uma estratégia para completar o espaço vazio resultante da diferença entre a espessura do canal, de 4 mm, e a espessura, de 3 mm, destas peças. A solução consistiu em introduzir duas lamelas de alumínio com 0,5 mm e criar uma sanduiche da peça de liga rica em níquel. Para o efeito foi laminado uma tira de alumínio comercial com 1 mm no laminador *Porfil* do CENIMAT. Após o corte para obter lamelas com 10×18 mm², as lamelas foram amaciadas com um tratamento térmico a 200°C durante 5 minutos no forno MLM.

As peças de liga S foram por último sujeitas a um ataque químico, com mesma solução usada para a preparação de amostras para a difracção de raios-X que é mencionada mais adiante, para remover a camada de óxido, oriunda do processo de fabrico.

II.2.4 MODO OPERATÓRIO

Testadas diversas situações, conhecidos os parâmetros de controlo da temperatura e resolvidas as questões dimensionais, pode ser finalmente estabelecido o modo operativo. De forma resumida, a sequência de operação propriamente dita dos ECAP a 350°C e a 400°C compreenderam as seguintes etapas:

1. Pré-aquecimento do forno a 250°C durante pelo menos 8 horas;
2. Aquecimento do forno até à temperatura inicial de *setpoint* (aproximadamente mais 220°C que a temperatura desejada para o processamento por ECAP), para vencer a inércia térmica;
3. Verificação do curso máximo do êmbolo com o ajuste do sem fim até que o conjunto punção, peça descartável e peça, no molde aberto, ficassem presos e bem alinhados
4. Limpeza e lubrificação do molde, das peças e do punção com dissulfureto de tungsténio;
5. Ajuste dos anéis de aperto para fecho do molde com as peças no seu interior;
6. Colocação sobre as placas cerâmicas do conjunto molde, anéis, peça descartável, peça de Ni-Ti e punção no forno, a 180 mm de distância da porta deste;
7. Remoção do forno do referido conjunto e sua colocação sobre o sem fim da prensa em menos de 30 segundos (requerendo o envolvimento de duas pessoas);
8. Três percussões do êmbolo e têmpera em água;
9. Abertura do molde.

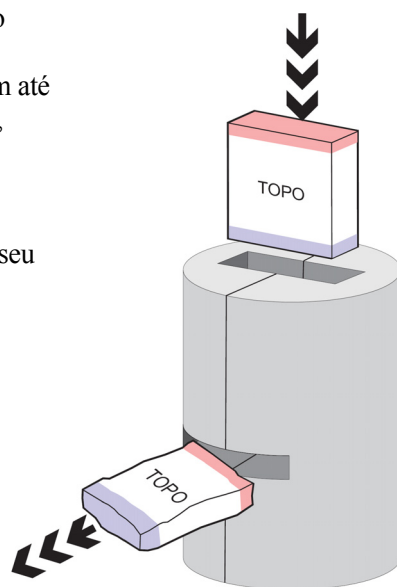


Figura II.10 – Esquema que indica a direcção (tripla seta) do ECAP, a parte dianteira (“cabeça”) a azul e posterior da peça (“cauda”) a rosa, bem como a sua face superior (“topo”).

II.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

II.3.1 DIFRACÇÃO DE RAIOS-X

A rede cristalina, em virtude da sua periodicidade, pode agir como uma rede de difracção tridimensional se o comprimento de onda de um feixe incidente for da mesma ordem de grandeza que a distância entre dois planos atômicos consecutivos. Como as distâncias interreticulares são da ordem de 0,1 Å a 10 Å, dependendo da disposição e do diâmetro dos átomos, a gama espectral da radiação electromagnética correspondente é a dos raios-X. A difracção de raios-X (DRX) efectua-se como a reflexão nos planos atômicos da rede cristalina mas apenas para determinadas direcções, para as quais haverá um fluxo importante de fótons difractados. O fenómeno difere da reflexão da luz num espelho, onde os ângulos de incidência e de reflexão são iguais, que ocorre qualquer que seja a direcção. Na difracção dos raios-X, a reflexão tem lugar apenas se as condições de interferência construtiva são satisfeitas. Essas condições encontram-se traduzidas na lei de Bragg:

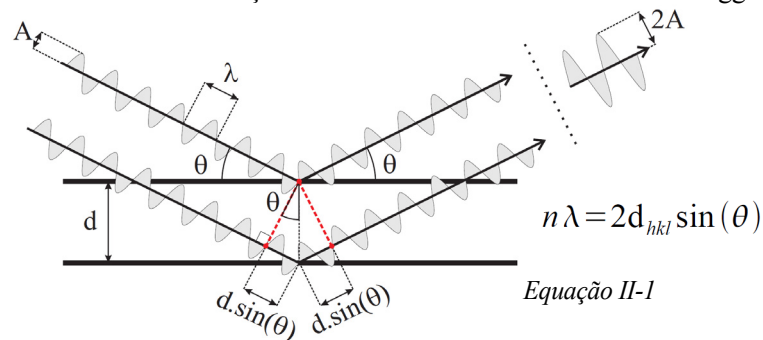


Figura II.11 – Lei e reflexão de Bragg para uma família de planos cristalinos de espaçamento d_{hkl} (adaptado de [120] e [121]), duas ondas de amplitude A e comprimento de onda λ reforçam-se numa onda difractada de amplitude $2A$.

A interferência construtiva dá-se quando as ondas reflectidas se reforçam ou seja quando estão em fase, o que ocorre se a diferença de andamento entre ondas – $2d \cdot \sin(\theta)$ – for um múltiplo inteiro (n) do seu comprimento de onda (λ). A partir do registo das ondas difractadas é possível determinar a rede cristalina correspondente de um material a uma dada temperatura, pois a distância interreticular é um parâmetro intrínseco do ordenamento atômico.

A *Equação II-1* contém dois parâmetros experimentais variáveis, θ (ângulo de incidência) e λ , e apenas um dos parâmetros pode ser fixo para que numa família de planos se dêem as condições de interferência construtiva. A escolha do parâmetro variável determina o grupo de métodos de DRX^[122]:

- θ fixo e λ variável, método de Laue;
- λ fixo e θ variável, método do cristal rotativo e método dos póis.

Cada um destes métodos fundamentais apresenta uma versão base e versões com variantes mais ou menos elaboradas. Neste trabalho, foram utilizados duas variantes do método dos póis, de acordo com a natureza das fontes emissoras de raios-X:

- Radiação-X convencional, difractómetro laboratorial com geometria de Bragg-Brentano;
- Radiação-X de sincrotrão, método de Debye-Scherrer sem câmara com detector de painel plano.

II.3.1.1 Difractómetro laboratorial

O equipamento utilizado de geometria de Bragg-Brentano (Figura II.12.a) dispõe de um gerador XM18H (potência máxima de 18kW) para excitação do ânodo rotativo de cobre ($K\alpha_1 = 1,54056 \text{ Å}$, 8 keV^5), um goniómetro horizontal D5000 da *Bruker*, acoplado a uma câmara de controlo de temperatura TTK 450 da *Anton Parr*, e um detector de cintilação. A temperatura da câmara, a gama de varrimento angular (2θ), o tempo de aquisição por ponto, o incremento angular após cada aquisição e o número de varrimentos para cada

⁵ $E [\text{keV}] = \frac{12,398}{\lambda [\text{Å}]}^{[123]}$.

temperatura foram definidos por computador (Figura II.13) por via do programa *XRD commander* incluído no pacote informático *DIFFRAC plus v.11 (Bruker)*.

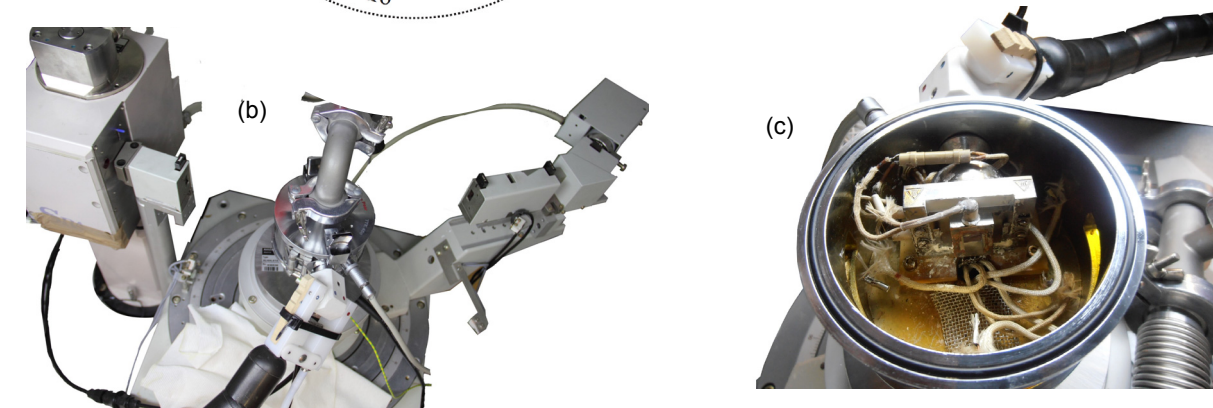
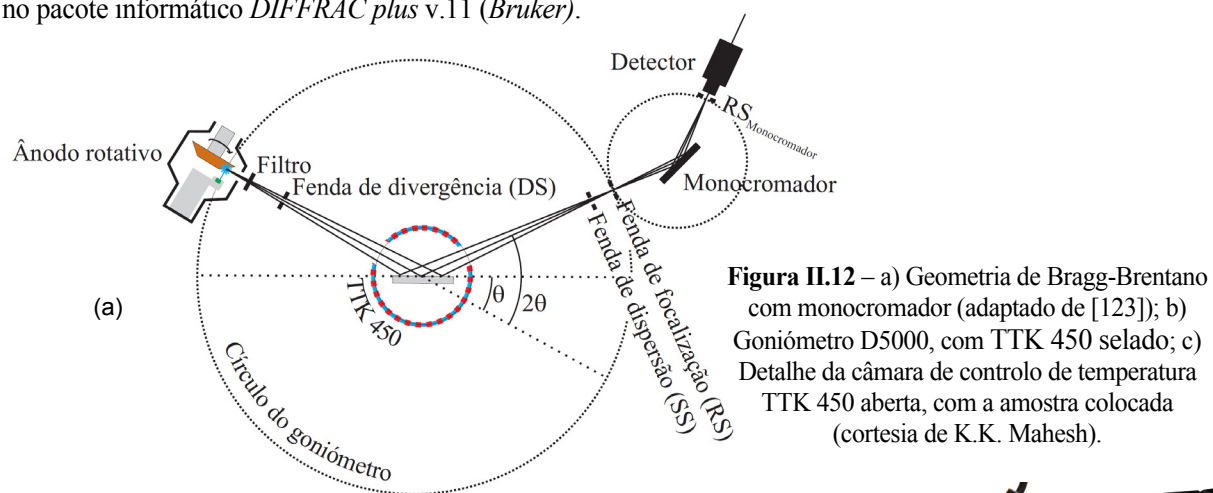
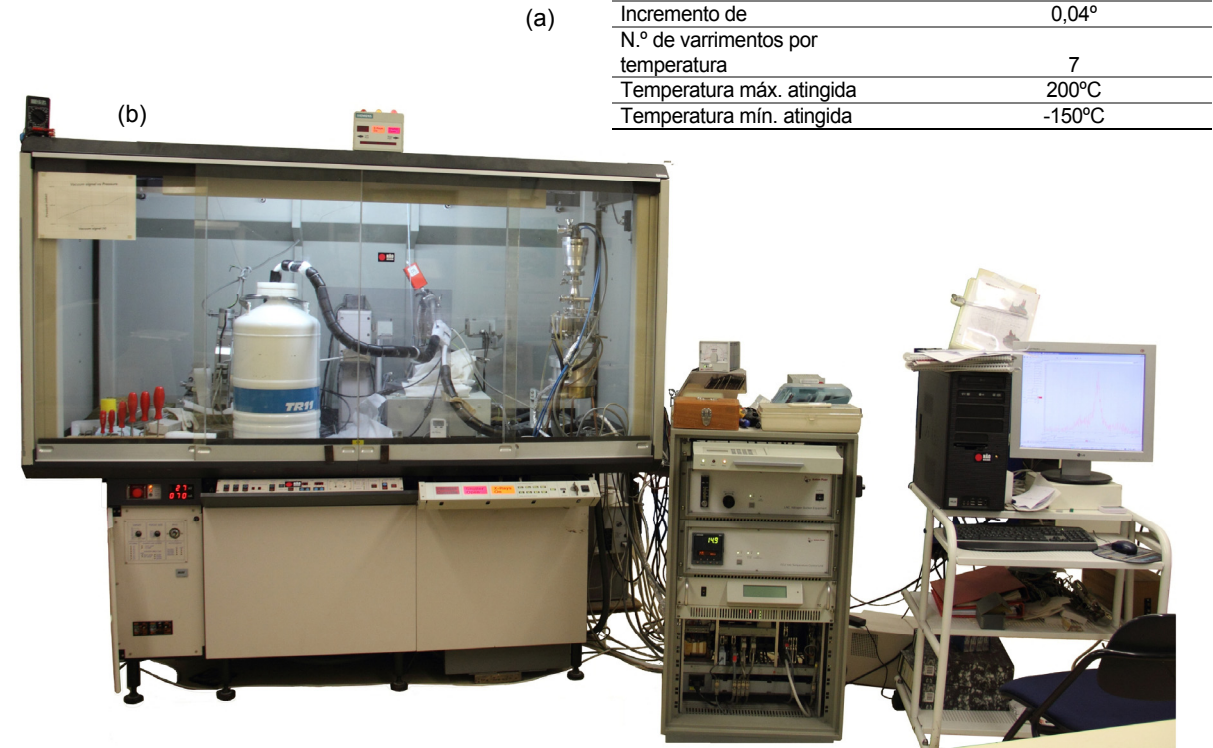


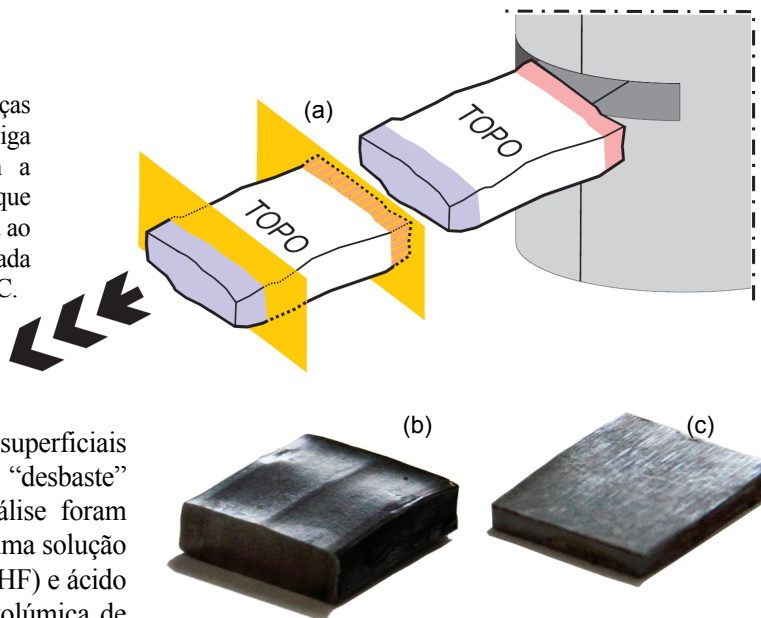
Figura II.13 – a) Quadro síntese das condições experimentais; b) Equipamento associado ao difrattômetro Bruker.

Potência	30 kV 100 mA // 27 kV 70 mA
Filtro	Não utilizado
Fenda DS	1 mm
Fenda SS	1 mm
Fenda RS	0,6 mm
Fenda RS _M	0,6 mm
Gama angular	35° ≤ 2θ ≤ 48°
Tempo de aquisição por ponto	1 s // 1,4 s
Incremento de	0,04°
N.º de varrimentos por temperatura	7
Temperatura máx. atingida	200°C
Temperatura mín. atingida	-150°C



Em virtude do processamento por ECAP no CENIMAT não produzir peças planas (em particular vide as Figura II.4.a e Figura II.14.b), as amostras foram maquinadas com a rectificadora *Sunlike*, tendo para o efeito sido seguido o método descrito na página 25. Salienta-se que no caso da peça de liga H sujeita a ECAP a 400°C, dada a impossibilidade de alinhamento desta no porta amostras com vista à aquisição de sinal no detector de raios-X, a espessura após processamento de cerca 4 mm foi reduzida para 2 mm, tendo sido removido 1,2 mm e 0,8 mm de material respectivamente da parte superior e da parte inferior dessa peça.

Figura II.14 – a) Planos de corte das peças para o DRX laboratorial; b) Peça cortada de liga H processada por ECAP a 350°C, com a superfície de fundo voltada para cima, em que são visíveis uma face de corte e uma ranhura ao longo do comprimento da peça; c) Peça cortada e rectificada de liga H sujeita a ECAP a 400°C.



Com o intuito de remover as camadas superficiais afectadas pelos cortes ou também ainda pelo “desbaste” no topo e no fundo, as amostras para análise foram previamente sujeitas a um ataque químico numa solução ácida – água, ácido fluorídrico concentrado (HF) e ácido nítrico concentrado (HNO₃) na proporção volúmica de 45:10:45 – durante alguns segundos e depois retiradas da solução e imersas em água destilada de forma a cessar a reacção. As amostras foram seguidamente limpas num banho de etanol.

Em termos de nomenclatura adoptada encontra-se indicado no final do tipo de liga e da temperatura a que o processo teve lugar se se trata da face superior (*top*, To) ou inferior (*bottom*, Bo) da amostra. A designação H ECAP@400 To significa que se trata do espectro de difracção da parte superior de peça de liga H processada por ECAP a 400°C.

Todos os ensaios *in-situ* realizados no difractómetro *Bruker* seguiram um ciclo térmico de aquecimento – arrefecimento – aquecimento, com o fito de observar as sequências de transformação de fase e avaliar as respectivas temperaturas de transformação.

Não foi possível manter a potência do gerador em 3 kW devido a uma instabilidade de origem indeterminada no equipamento tendo sido esta reduzida após o primeiro ensaio para 1,89 kW, conforme é reportado na primeira linha do quadro síntese da Figura II.13.

Para a representação tridimensional dos espectros de difracção em função da temperatura foi utilizado o programa EVA v.11 da *Bruker*, que em conjunto com as fichas de *Powder Diffraction File* (PDF) do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) permitiu a identificação das fases presentes a cada temperatura.

II.3.1.2 Sincrotrão

A aceleração (ou desaceleração) centrípeta de electrões por campos magnéticos num anel de um sincrotrão provoca a emissão de radiação electromagnética. O acelerador PETRA III (*Positron-Electron Tandem Ring Accelerator*) fica localizado em Hamburgo nas instalações da DESY (*Deutsches Elektronen-Synchrotron*) e é actualmente no mundo a fonte de radiação sincrotrão com o brilho mais intenso^[124].

Os electrões antes de injectados no anel de armazenamento (PETRA III), onde alcançam velocidades próximas da velocidade da luz e um nível de energia de até 6 GeV, são produzidos por um canhão electrónico

e acelerados no acelerador linear (LINAC) e em dois aceleradores circulares (PIA e DESY). Disposto tangencialmente ao anel de armazenamento encontra-se implantado o edifício experimental de 280 m de comprimento do PETRA que alberga várias linhas (*beamlines*) para onde os feixes de radiação de sincrotrão emitidos pelos electrões são direccionados.

O tempo de feixe para as análises da peça de liga H processada por ECAP a 400°C, foi cedido pelo *German Research Center Geesthacht* (GKSS), que é responsável pela linha de feixe⁶ do *High Energy Materials Science Beamline* (HEMSB) no PETRA III. O comprimento de onda da radiação X do sincrotrão utilizada na estação experimental (EH1) foi de 0,1426 Å (86,9 keV) com um feixe com 0.1 x 0.2 mm², para uma análise pontual de diferentes regiões da amostra. Os ensaios decorreram à temperatura ambiente e para a aquisição dos anéis de Debye-Scherrer foi utilizado um detector de painel plano (MAR-3450).

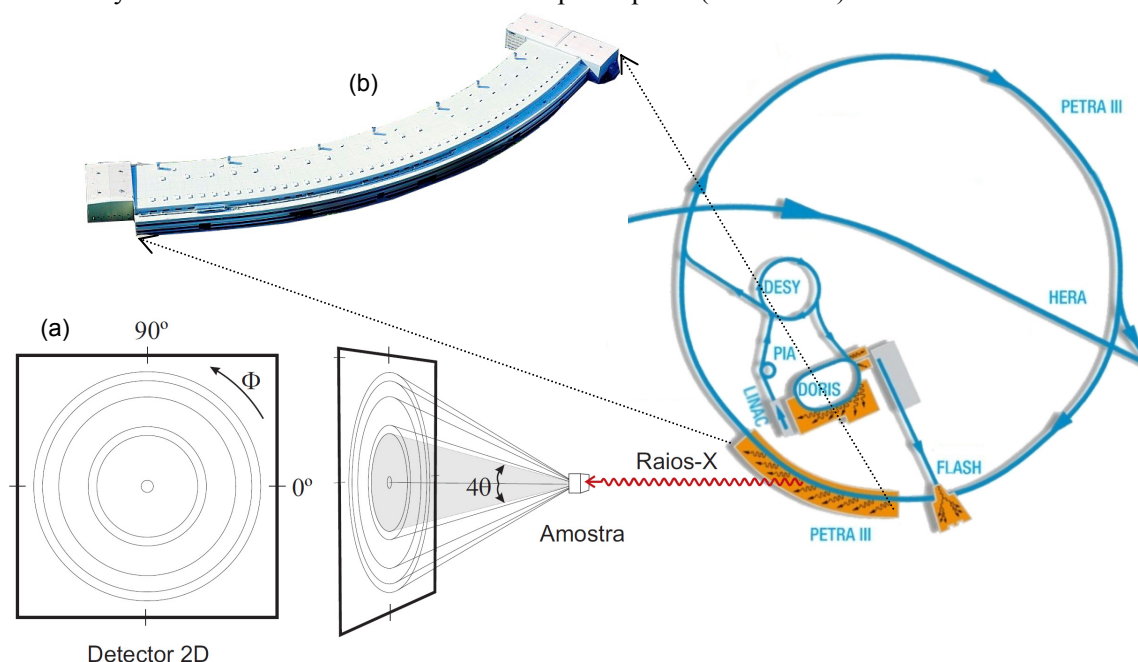


Figura II.15 – Esquema (adaptado de [125]) do anel de radiação sincrotrão do PETRA III (2304 metros de perímetro), da produção e aceleração dos electrões até linha de feixe e à amostra: a) Obtenção dos anéis de Debye-Scherrer no detector (adaptado de [120]), sendo Φ o ângulo azimutal; b) Edifício experimental do PETRA III.

Antes de ter sido levada para Hamburgo a peça processada por ECAP foi cortada, com a máquina *ATM* da STI, em três tiras longitudinais. As tiras foram marcadas de modo a ser possível reconhecer cada face, com uma cruz, um círculo, dois e três círculos respectivamente para a de topo, da cabeça, da cauda e a exterior, vide a Figura II.16. Depois submetidas a ataque químico. Já no local as tiras foram fixas, com recurso a uma fita adesiva dupla face a uma tala de alumínio. Ao todo foram efectuados 4 varrimentos, tendo sido accionado apenas o movimento vertical ascendente do motor do porta-amostras da estação com um passo de 0,25 mm, em função da superfície colada na fita adesiva e do local de incidência do feixe. Dois varrimentos foram realizados ao longo do comprimento das tiras:

- No varrimento H as tiras encontravam-se alinhadas e dispostas sequencialmente da tira lateral direita até à tira lateral esquerda, cauda com cabeça, e com as superfícies de corte coladas na fita. O conjunto formado pela tala e tiras foi posicionado com a ajuda de um laser de modo a que feixe incidisse na região central da face a nu,
- No varrimento H2 as tiras encontravam-se igualmente alinhadas e dispostas sequencialmente da tira lateral direita até à tira lateral esquerda, cauda com cabeça, mas tendo as superfícies de topo coladas na fita. O mesmo processo foi seguido para o posicionamento do referido conjunto em relação ao feixe;

⁶ Linha feixe n.º 7 - P07.

Os restantes dois varrimentos foram efectuados ao longo da espessura:

- Nos varrimentos H3 e H4 as tiras encontravam-se dispostas sequencialmente da tira lateral direita até à tira lateral esquerda, topo com fundo, com as cabeças fixas na fita adesiva. Estes varrimentos divergem no local de incidência do feixe. O feixe incidiu numa região a cerca de 1,4 mm e de 8,75 mm da tala para o varrimento H3 e H4, respectivamente.

Figura II.16 – Corte da peça em tiras para o sincrotrão estando: As faces de topo, da cabeça, da cauda e exterior assinaladas respectivamente com uma cruz, um círculo, dois e três círculos.

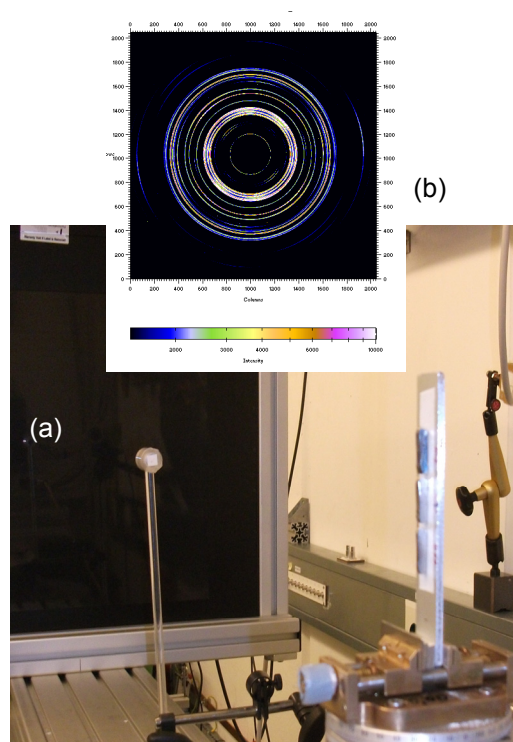
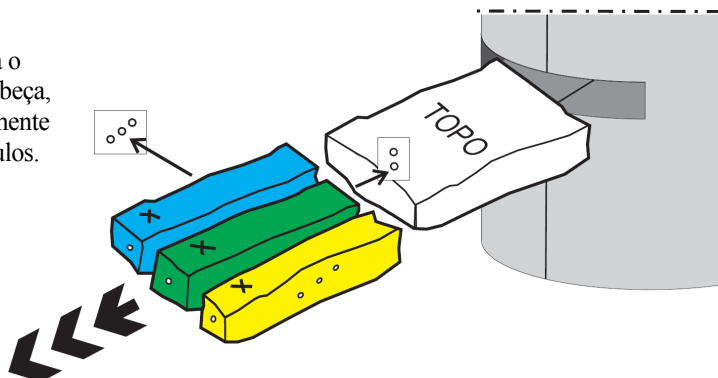


Figura II.17 – a) Montagem experimental, com o detector plano em plano de fundo, para os varrimentos ao longo do comprimento das tiras (cortesia de F.M.B. Fernandes); b) Exemplo de anéis de Debye-Scherrer recolhidos.

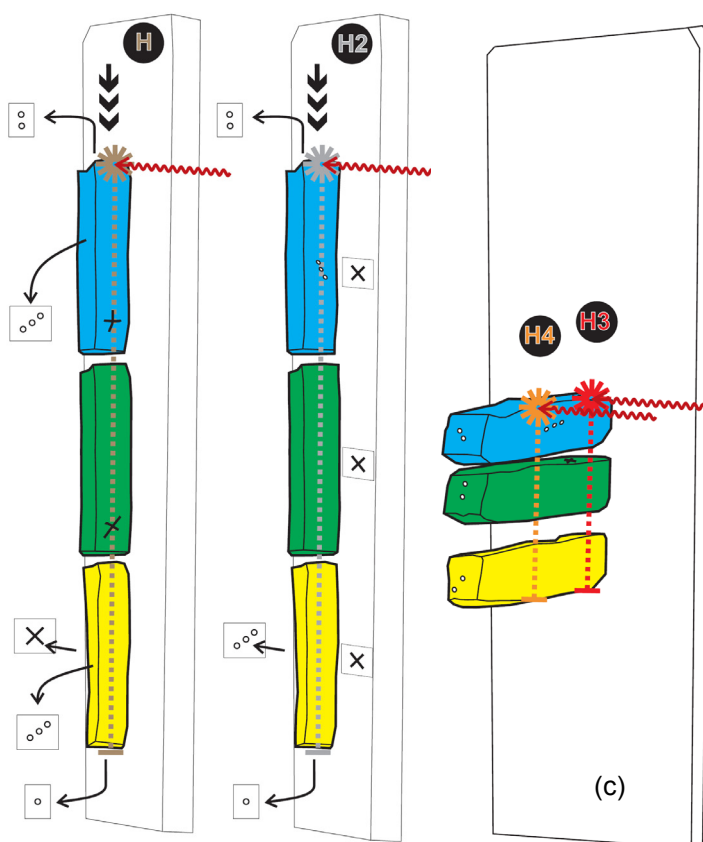


Figura II.18 – a) Varrimento longitudinal H1, com as superfícies de corte coladas, com início na cauda da tira lateral direita e término na cabeça da tira lateral esquerda; b) Varrimento longitudinal H2, com os topos colados, com início na cauda da tira lateral direita e término na cabeça da tira lateral esquerda; c) Varrimentos ao longo da espessura H3 e H4, com as cabeças coladas, com início no topo da tira lateral direita e término no fundo da tira lateral esquerda.

As imagens recolhidas pelo detector foram primeiramente tratadas e convertidas no programa Fit2D^[126], numa operação de integração dos valores do ângulo azimutal entre 0° e 360° (Figura II.15), para que os dados

pudessem ser usados no programa EVA, com vista à determinação da largura a meia altura do pico (*full widths of half maximum*, FWHM), ao cálculo da largura integral do pico⁷ (*integral breadth*, IB) e do centro de gravidade do pico (*center of gravity*, CG). O propósito destes ensaios consistiu em revelar se regiões distintas da peça apresentariam alguma variação nos espectros de difracção, reveladoras de alguma heterogeneidade significativa de deformação.

II.3.1.3 Fórmula de Scherrer

A posição em 2θ dos picos de difracção de raios-X é imposta pela estrutura cristalográfica. Já a área de cada pico é determinada pela proporção de cada fase presente na amostra. A absorção de raios-X é fixada pela amostra e orientação dos grãos cristalinos. Os picos podem ser mais ou menos largos (espaçados) e esse aspecto pode ser caracterizado pelo que se denomina de largura a meia altura do pico (FWHM), que não é mais do que a largura do pico a meia-distância entre a linha de ruído (ou de fundo contínuo) e o cume do pico. A fórmula de Scherrer – P. H. Scherrer (1890-1969) – estabelece que a largura do pico é inversamente proporcional ao tamanho médio dos cristalitos^[123]:

$$\text{Equação II-2} \quad \beta = \frac{k \cdot \lambda}{\tau \cdot \cos \theta}$$

Onde, β é a largura do pico, em radianos, τ o tamanho médio dos domínios cristalinos, λ o comprimento de onda e θ é o ângulo de Bragg. K é designado de factor de forma e é uma constante adimensional, que iremos assumir como sendo 0,9.

Como os grãos cristalinos não têm todos o mesmo tamanho ou forma, este valor reflecte a média volúmica da altura das colunas atómicas que estão segundo a normal os planos de difracção.

Nesta largura β encontram-se incluídas as contribuições instrumentais para o alargamento do pico. Salienta-se ainda que um conjunto de vários outros factores não instrumentais contribuem igualmente para a largura dos picos de difracção. Em particular, os materiais nanoestruturados por deformação plástica severa são caracterizados por um alargamento dos picos resultante da presença de microdeformações, de elevada densidade de deslocações e de limites de grão^[127]. Para análises finas, todas estas contribuições necessitariam de ser determinadas e contabilizadas.

Em face do exposto, os valores apresentados no próximo capítulo são meramente indicativos sobre uma evolução do refinamento de grão, não pretendendo ser uma determinação exacta do tamanho de cristalito.

A componente $k\alpha_2$ do raio de emissão X do cobre foi removida para as determinações das larguras a meia altura. Foi medida a largura a meia altura do pico (110) da austenite em virtude da estrutura micro-maclada da martensite tender a ter uma estrutura mais fina. Para o efeito foram utilizados os difractogramas obtidos à temperatura de 100°C.

II.3.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO

Quando num material ocorre uma transformação de fase de primeira ordem (fusão, transformação no estado sólido,...) o material absorve ou liberta energia sob a forma de calor latente. A transformação martensítica nas ligas de memória de forma é uma transformação de fase de primeira ordem^[47] e pode ser caracterizada por calorimetria diferencial de varrimento (*differential scanning calorimetry*, DSC), que é um método de variação entálpica, no qual a diferença no fornecimento de energia calorífica entre uma amostra de referência e a amostra de interesse é medida. Esta técnica permite determinar os pontos de transformação característicos do material, o andamento da transformação e a energia associada à mudança de fase. O calorímetro diferencial de varrimento utilizado foi o *Netzsch DSC 204 F1 Phoenix* (Figura II.19), que se encontra no Laboratório 0.6 do CENIMAT, com capacidade para funcionar entre -180°C e 600°C^[128]. Este equipamento é controlado através da aplicação *Proteus Measurment* da *Netzsch*.

⁷ A largura integral é a razão entre a área do pico e a altura máxima do pico.

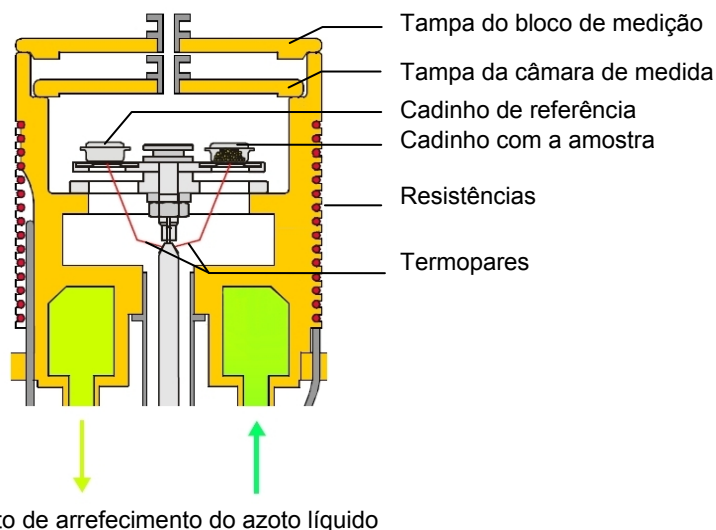


Figura II.19 – Equipamento de DSC: a) Aparelho de medição *Netzsch DSC 204 F1 Phoenix*; b) Bomba CC 200 F1; c) Controlador da unidade CC 200 F1; d) Recipiente de azoto líquido; e) Computador.

O princípio operacional deste equipamento é do tipo de fluxo de energia calorífica (outro tipo de DSC é designado de compensação de potência⁸) e está esquematizado na Figura II.20. A diferença de temperatura entre a amostra e a referência é medida em função do tempo pelos termopares, sob condições de temperatura controlada, sendo a diferença de temperatura proporcional à variação do fluxo de energia calorífica^[129].

As conclusões dos resultados dos ensaios de calibração efectuados em 2011 pelo Dr. Karimbi Koosapa Mahesh, aquando da recepção deste equipamento, estabeleceram o uso de cadinhos de alumínio com tampa, com uma massa de 39,5 mg, para as análises de ligas de Ni-Ti.

Figura II.20 – Esquema do bloco de medição do DSC 204 F1 Phoenix (adaptado de [128]).



As amostras para análise no DSC foram cortadas de peças antes e após serem processadas por ECAP com a máquina *ATM Brilliant* da *STI*, apresentada na página 25. Em virtude da densidade do Nitinol ser aproximadamente de $6,5 \text{ g.cm}^{-3}$ ^[130] e a massa aconselhada para análise no DSC rondar os 50 mg o volume de material para a amostra teria que corresponder a um cubo com cerca de 2 mm de aresta. Todavia poucas foram as amostras das peças processadas com esse peso e dimensões, devido:

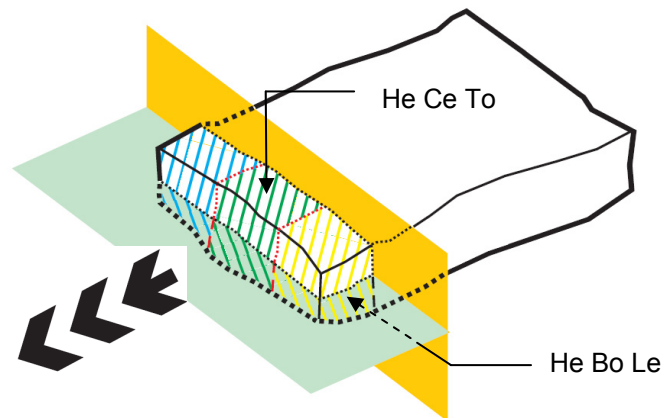
- À limitação da espessura das peças⁹;

⁸ Nesse tipo de DSC a amostra e a referência encontram-se equipadas individualmente com uma resistência eléctrica.

⁹ De cerca de 3 mm e 4 mm, respectivamente para as de liga H e para as de liga S.

- Em particular, à crescente dificuldade, após o segundo corte (vide Figura II.21), em prender tiras sempre mais pequenas no torno de fixação, mantendo uma distância mínima entre o disco de corte e o torno;
- Ao facto de que o disco de carboneto de silício flectir com o avanço do corte, tornando difícil a obtenção de alguma coplanaridade entre a face de corte e as restantes faces.

Figura II.21 – Sequência de corte das peças processadas por ECAP para obter seis amostras de DSC, estando assinalado a cheio os dois primeiros planos de corte (a amarelo o primeiro e a verde o segundo) e a vermelho tracejado os cortes subsequentes, com a nomenclatura utilizada: Amostras da “cabeça” (*head*, He) topo centro (To Ce) e do fundo esquerdo (*bottom left*, Bo Le) da peça.



Também com o intuito de remover as camadas superficiais afectadas pelos cortes, as amostras foram sujeitas ao mesmo ataque químico e procedimento que as amostras de DRX mas depois foram pesadas numa balança *Pioneer* (Lab 0.2. do CENIMAT) com uma precisão de 0,1 mg. A amostra mais leve tem 34,5 mg e a mais pesada 167,5 mg. Relativamente à nomenclatura apresentada na secção anterior é acrescentado no final na designação se a amostra é originária da parte esquerda (Le) ou central (Ce) ou direita (Ri). Por exemplo H ECAP@400 HeCeTo, significa portanto que a amostra provém da parte central dianteira superior de uma peça de liga H sujeita a um ECAP a 400 °C (Figura II.21). Esta nomenclatura vem assim complementar a simbologia anteriormente apresentada na Figura II.16.

Os ciclos térmicos foram programados de acordo com o tipo de liga de Ni-Ti, (Figura II.22). Os dois tipos de liga foram aquecidos até 130 °C. No caso de uma liga H o arrefecimento foi levado a cabo até à temperatura de -50°C. Já para a liga S o arrefecimento foi promovido até -170°C. Como mencionado, as velocidades de arrefecimento e de aquecimento foram de 10 °C.min⁻¹.

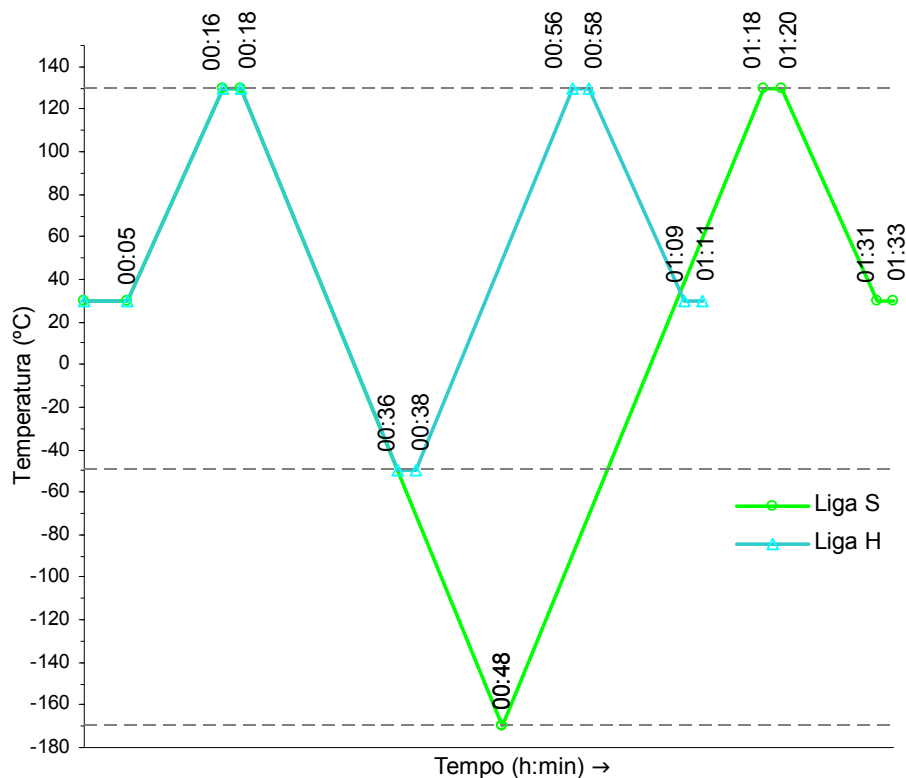


Figura II.22 – Ciclos térmicos no DSC para as ligas H e S.

As temperaturas de pico de transformação e as energias associadas às mudanças de fase foram calculadas através das funções do programa de análise *Proteus Thermal Analysis*. As temperaturas de início e de fim da transformação foram determinadas recorrendo à função da área parcial de pico para 10% e 90%, respectivamente, da energia envolvida em cada mudança de fase.

Nos casos em que houve necessidade de proceder a uma separação de picos obtidos por DSC, foi feito um ajuste à função de pseudo-Voigt¹⁰, vide *Equação II-3*. Para o efeito recorreu-se ao programa *OriginPro v.7* e ao módulo *Peak Fitting* para recolher os parâmetros que melhor descrevessem cada um dos picos a separar. A partir de cada conjunto de parâmetros traçou-se o gráfico da função de cada um dos picos. Através da integração numérica dos picos individuais assim obtidos, foram determinadas as curvas da cinética da transformação, e os valores das temperaturas para 10% e 90% da transformação.

$$\text{Equação II-3} \quad y = y_0 + A \left[m_u \cdot \frac{2}{\pi} \cdot \frac{w_L}{4(x - x_c)^2 + w_L^2} + (1 - m_u) \cdot \frac{\sqrt{4 \cdot \ln 2}}{\sqrt{\pi} \cdot w_G} \cdot e^{-\frac{4 \cdot \ln 2}{w_G^2} (x - x_c)^2} \right]$$

Com:

- y_0 , posição da linha base;
- A , amplitude do pico;
- m_u , factor de forma do pico;
- x_c , valor do centro do pico (correspondente ao máximo);
- w_L , largura a meia altura da Lorentziana;
- w_G , largura a meia altura da Gaussiana.

¹⁰ Woldemar Voigt (1850-1919)

III RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo visa revelar os resultados experimentais. A Tabela I.3 sintetiza os ensaios realizados em função das duas ligas processadas por ECAP e das técnicas de caracterização. Na Tabela II.1, no início do capítulo anterior, consta a informação relativa às técnicas efectuadas para as ligas antes de processadas.

Tabela III.1 – Técnicas de caracterização utilizadas nas duas ligas submetidas a ECAP.

Liga	ECAP	Técnicas		
		DSC	DRX <i>in-situ</i>	Sincrotrão
H tratada term. 500°C, 30 min	@350°C	x		
	@400°C	x	x	x
S como recebida	@350°C	x	x	

Nesse sentido, o capítulo encontra-se organizado do seguinte modo:

- Análise por difracção de raios-X e por calorimetria diferencial de varrimento das duas ligas antes de processadas, de modo a ter um padrão de comparação;
- Na caracterização em primeiro lugar dos resultados para a liga S processada e depois para a liga H.

III.1 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS NA CONDIÇÃO DE PARTIDA

III.1.1 LIGA S

Como anteriormente mencionado a liga S é uma liga de Ni-Ti rica em níquel (com 50,8% at. Ni) que segundo a *Memory-Metalle, GmbH* apresenta à temperatura ambiente superelasticidade.

III.1.1.1 Difracção de raios-X

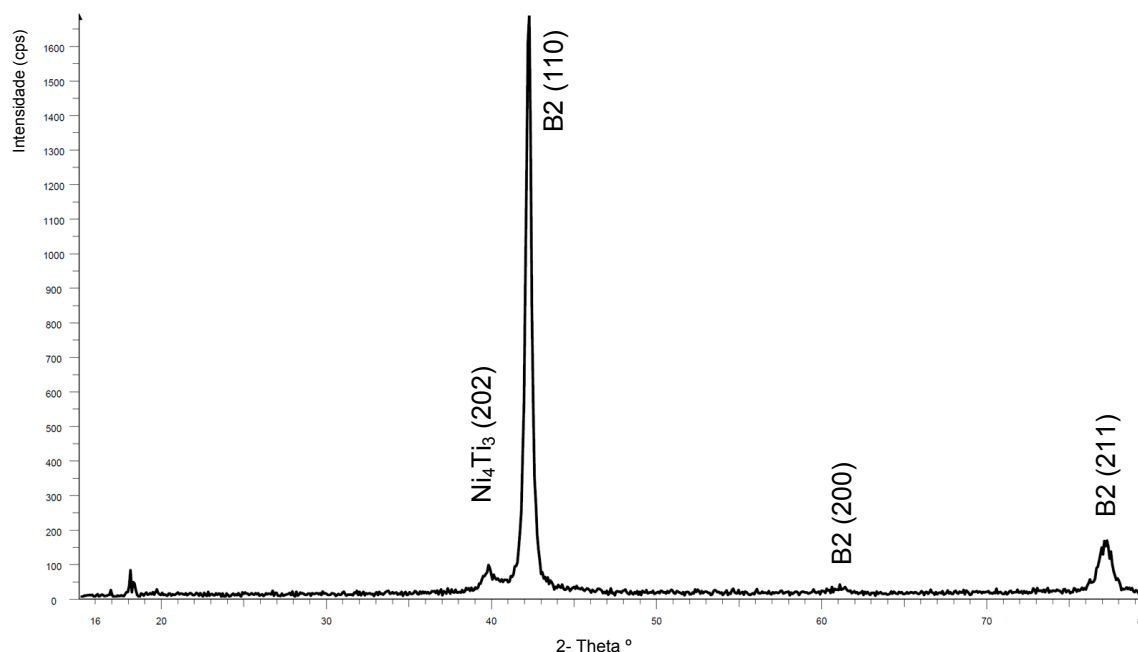


Figura III.1 – Difractograma, para uma variação angular de 2θ de 15° a 80°, à temperatura ambiente da liga S na condição de como recebida, com indicação dos planos de difracção correspondentes aos picos de maior intensidade.

Como seria de esperar, a análise do difractograma da Figura III.1 confirma à temperatura ambiente a presença da austenite (B2). Este difractograma mostra ainda a inexistência de qualquer outra fase, com excepção feita da presença residual do precipitado Ni_4Ti_3 . Em termos de caracterização da evolução estrutural do material em função da temperatura, foi encetado um ensaio de DRX *in-situ*, com uma variação angular de 2θ de 35° a 48° e com um arrefecimento desde 100°C até -180°C seguido de um aquecimento até 100°C. O resultado é

ilustrado na Figura III.2. Verifica-se que a evolução estrutural da liga S como recebida é (i) no arrefecimento, uma transformação em duas etapas, da austenite B2 em fase-R e depois de fase-R para a martensite B19', e (ii) no aquecimento, de uma transformação também em duas etapas, da martensite B19' em fase-R e da fase-R em austenite.

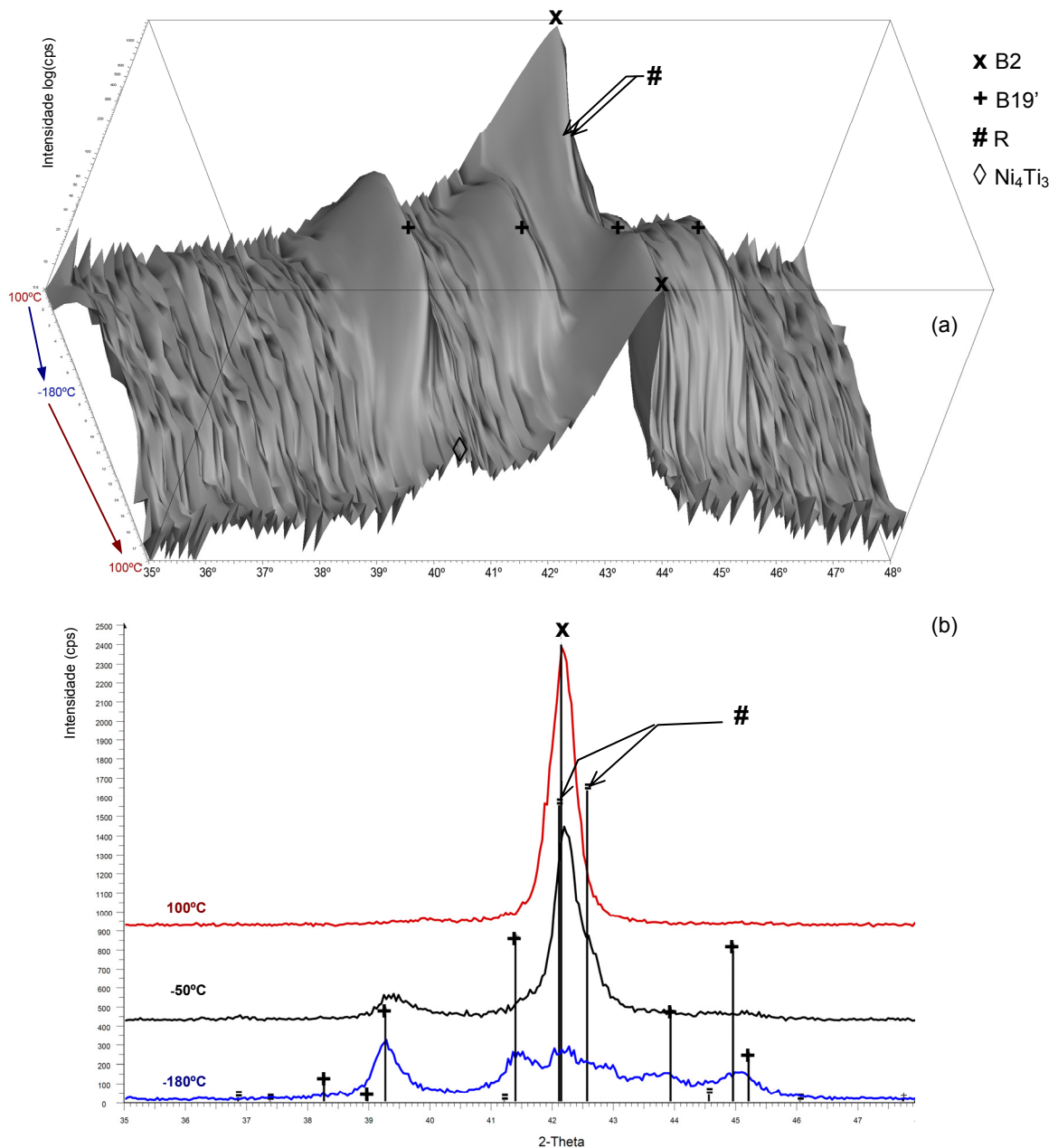


Figura III.2 – Espectro de DRX *in-situ* da liga S, na condição de como recebida, para uma variação angular de 2θ de 35° a 48°: a) Vista 3D do arrefecimento de 100°C a -180°C seguido de aquecimento até 100°C; b) Três difractogramas para evidenciar a 100°C a fase austenítica de partida, a -50°C a presença de fase-R e a -180°C da martensite.

Observa-se a 100°C o proeminente pico (110) da fase B2, que com o arrefecimento diminui de altura associado a um alargamento. Esse alargamento ajusta-se aos picos (112) e (300) da fase-R, vide em particular na Figura III.2.b) o difractograma à temperatura de -50°C que conta já com a presença do pico (002) da martensite. Constata-se ainda na Figura III.2.a) e no difractograma à temperatura de -180°C da Figura III.2.b) a ausência do pico (110) da B19', reveladora de uma orientação cristalográfica preferencial (textura) provavelmente resultante da etapa de laminagem aquando da fabricação da chapa.

III.1.1.2 Calorimetria diferencial de varrimento

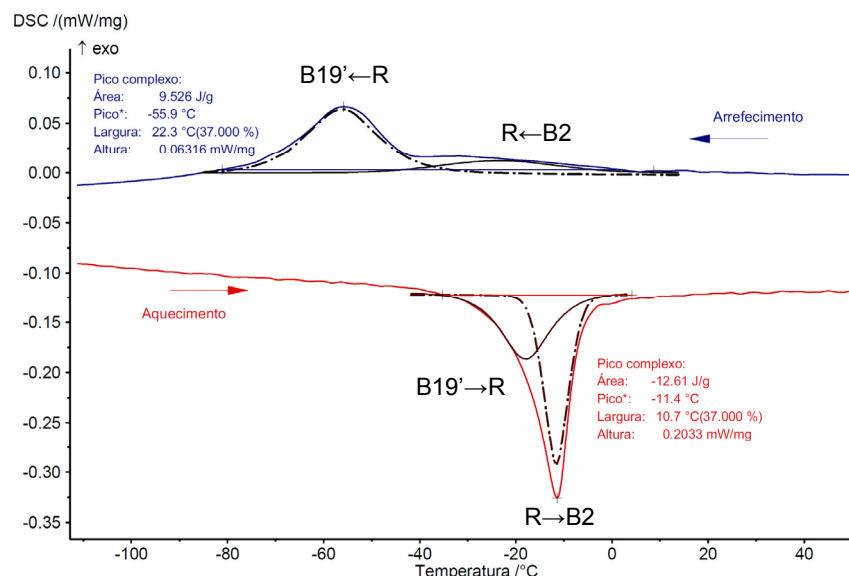


Figura III.3 – Curva de DSC da liga S na condição de como recebida, com os picos separados.

O perfil de DSC evidencia igualmente uma clara transformação directa em duas etapas, $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$. No aquecimento, o DSC apenas revela um pico endotérmico, resultante da sobreposição dos picos da transformação da $B19' \rightarrow R$ e de $R \rightarrow B2$. Através da utilização do programa *Origin* e da ferramenta de separação de curvas *Peak fit* foi possível obter os picos de cada transformação, vide na Figura I.1 os dois picos da transformação directa e os dois picos da transformação inversa. Integrando numericamente os picos individuais, tem-se as curvas da cinética da transformação. A partir destas foram determinados os valores das temperaturas para 10%, 50% e 90% da transformação, ou seja as temperaturas de início (T_S), de pico (T_P) e de fim da transformação (T_F). O mesmo procedimento foi seguido para todas as curvas de DSC analisadas e por motivos de concisão não voltará a ser mencionado. As temperaturas de início (T_S), de pico (T_P) e de fim da transformação (T_F) encontram-se reportadas na Tabela III.2, da página 41.

III.1.2 LIGA H

A liga H é uma liga de Ni-Ti rica em titânio (com 49,6% at. Ni) que apresenta, de acordo com o fabricante, à temperatura ambiente características de memória de forma.

III.1.2.1 Difracção de raios-X

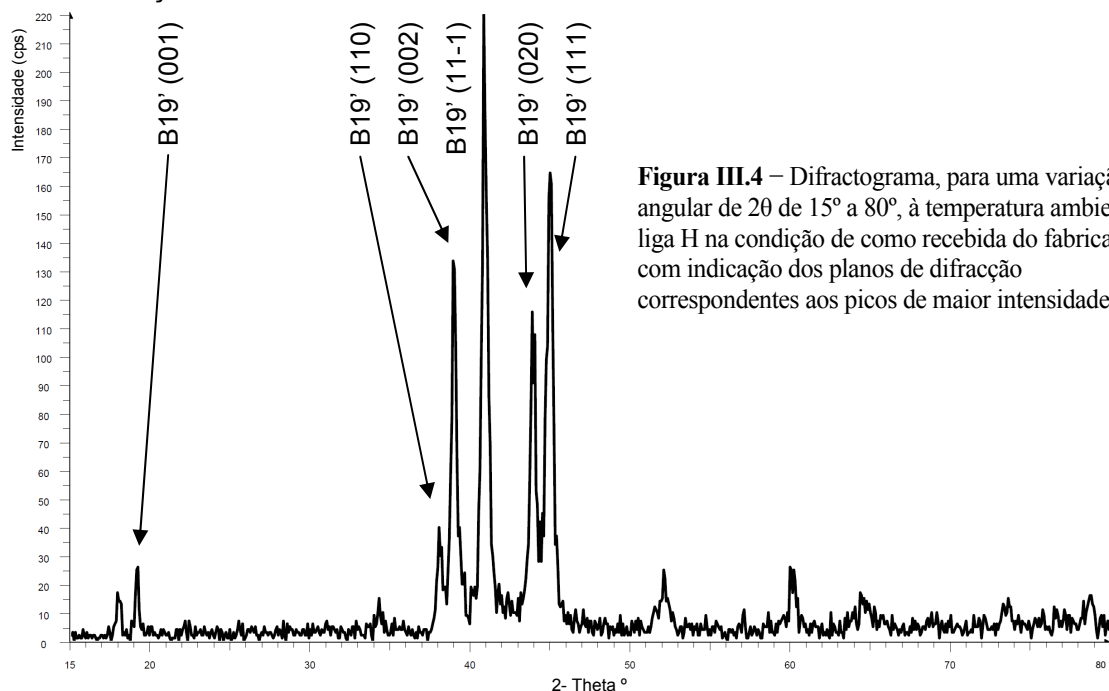


Figura III.4 – Difractograma, para uma variação angular de 2θ de 15° a 80°, à temperatura ambiente da liga H na condição de como recebida do fabricante, com indicação dos planos de difracção correspondentes aos picos de maior intensidade.

A análise do difractograma da Figura III.4 indica a presença à temperatura ambiente da martensite B19'. No que concerne a caracterização da evolução estrutural do material em função da temperatura, o resultado do ensaio de DRX *in-situ* encontra-se reproduzido na Figura III.5. A 200°C tem-se um claro pico (110) da fase B2, que com o arrefecimento diminui de altura acompanhado de um alargamento. Tal adequa-se aqui também ao surgimento dos picos (112) e (300) da fase-R. À medida que o arrefecimento prossegue, os picos da austenite e da fase-R desaparecem em paralelo com o crescimento dos picos característicos da martensite. A -40°C apenas há martensite. No aquecimento, os picos da martensite esvaecem-se dando lugar à fase-R e à austenite, até que a 200°C apenas se tem o pico (110) da B2.

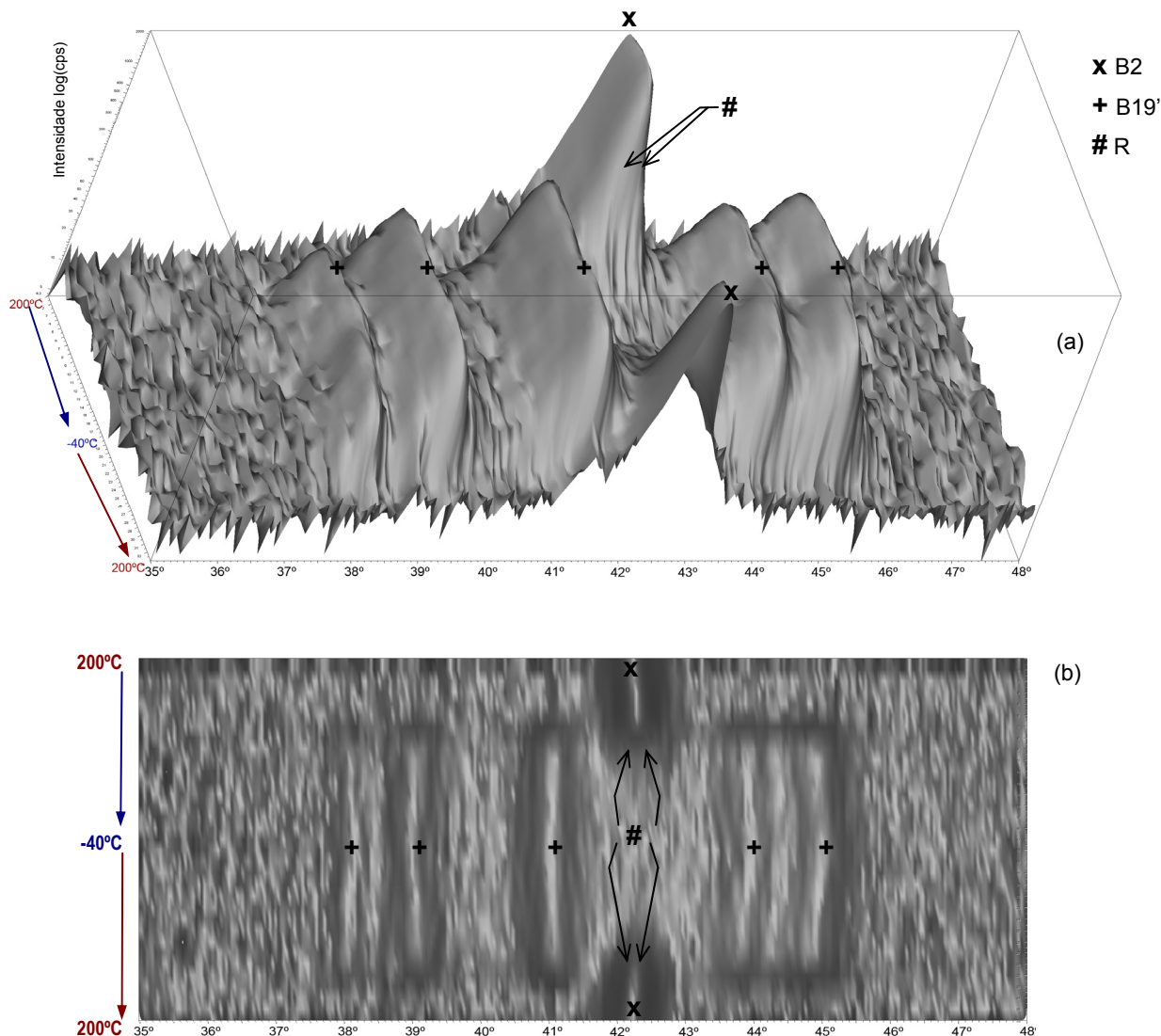


Figura III.5 – Espectro de DRX *in-situ* da liga H, na condição de como recebida, para uma variação angular de 2θ de 35° a 48° e com um arrefecimento de 200°C a -40°C seguido de aquecimento até 200°C: a) Vista 3D; b) Vista de cima.

Verifica-se igualmente que a evolução estrutural da liga H é no arrefecimento de uma transformação em duas etapas, B2 → R e R → B19' e no aquecimento de uma transformação, também, em duas etapas, B19' → R e R → B2.

Já relativamente à evolução estrutural da liga H com um tratamento térmico a 500°C durante 30 minutos, não é possível no aquecimento observar o aparecimento dos picos de DRX da fase-R^[2], conforme está patente na Figura III.6.b).

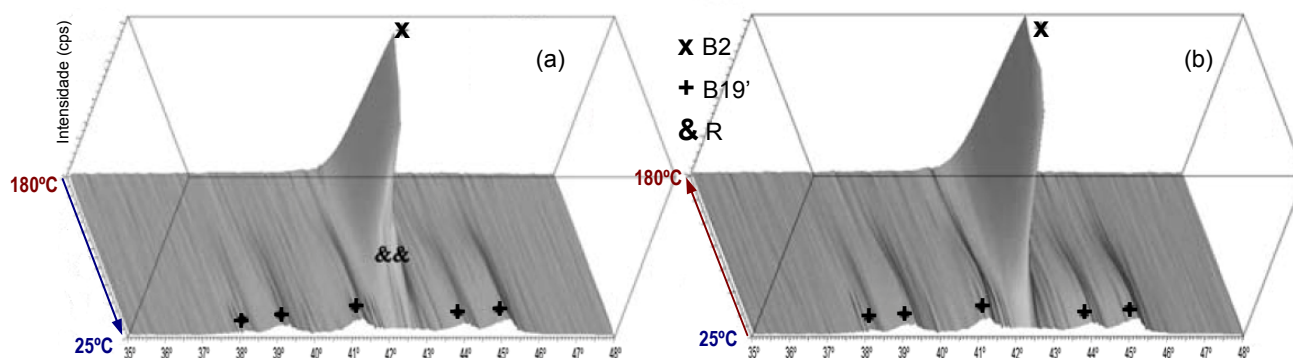


Figura III.6 – Espectro de DRX *in-situ* da liga H, com um tratamento térmico a 500°C durante 30 minutos, para uma variação angular de 2θ de 35° a 48° [2]: (a) Arrefecimento de 180°C a 25°C; b) Aquecimento até 180°C.

III.1.2.2 Calorimetria diferencial de varrimento

Confrontando os perfis de DRX *in-situ* com os de DSC, é necessário considerar a presença da fase-R para a determinação das temperaturas de início, de pico e de fim da transformação da liga H na condição de como recebida. Os valores obtidos na separação dos picos exo e endotérmicos estão plasmados na Tabela III.2.

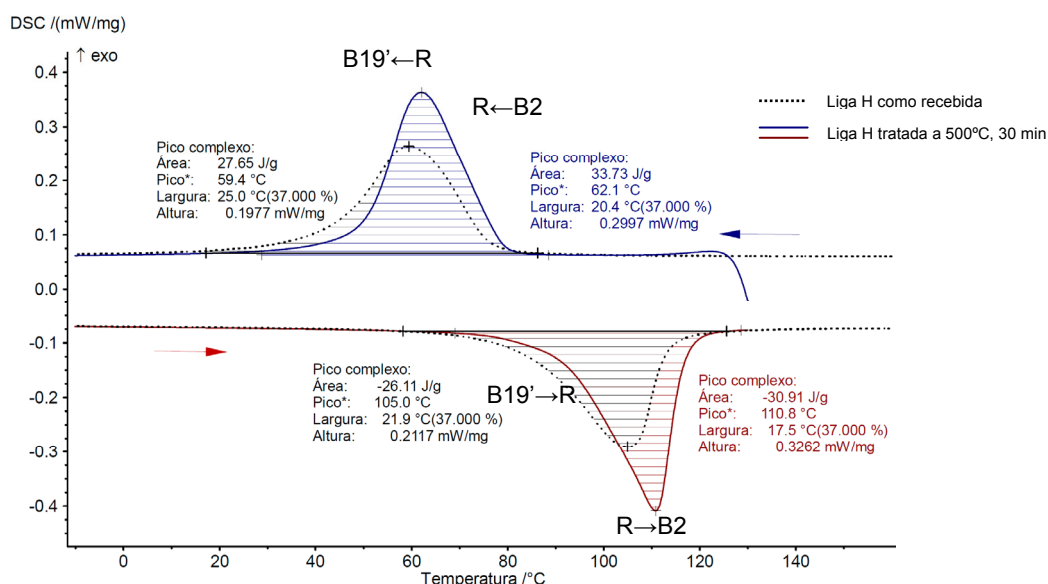


Figura III.7 – Curva de DSC da liga H na condição de como recebida e após um tratamento térmico a 500°C durante 30 minutos.

A partir da Figura III.7 é possível verificar que as entalpias (áreas) das transformações directa e inversa da liga H com tratamento térmico são mais elevadas que as da liga H na condição de como recebida, vide na Tabela III.2 os respectivos valores numéricos. Embora, não tenha sido possível visualizar no aquecimento pelo DRX *in-situ*, a transformação B19' → R, na liga H com tratamento térmico, esta foi considerada na separação dos picos. As temperaturas, desta, de início, de pico e de fim das transformações são ligeiramente superiores. Tal é indicativo de que houve uma diminuição do número de defeitos estruturais, e também, portanto, da densidade de deslocações na liga H com tratamento térmico a 500°C, durante 30 minutos.

Tabela III.2 – Tabela síntese com as temperaturas de transformação obtidas a partir do DSC da liga S e liga H.

Liga	Temperatura (°C)									Entalpia de transformação (J.g ⁻¹)				
	R _s	R _P	R _F	M _s	M _P	M _F	R's	R'P	R'F	A _s	A _P	A _F	Arrefecimento	Aquecimento
H como recebida	70	60	50	59	45	32	84	96	109	100	105	111	26.3	-25.4
H tratada 500°C, 30 min	74	66	58	69	59	50	93	103	113	107	110	114	30.3	-30.4
S como recebida	-9	-24	-39	-41	-56	-69	-26	-18	-11	-16	-12	-8	10.1	-12.7

Atente-se para que, nas três tabelas relativas aos DSC apresentadas neste capítulo, o índice P significa temperatura do pico de transformação e a sigla R' as temperaturas associadas à transformação de B19' em fase-R.

III.2 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS PROCESSADAS POR ECAP

III.2.1 LIGA S

Recorda-se que o processamento por ECAP para esta liga realizou-se a cerca de 350°C tendo sido a peça temperada em água e depois cortada e fatiada nas suas extremidades de modo a serem produzidas amostras para a análise calorimétrica. A peça desprovida das suas extremidades foi polida para o ensaio de DRX *in-situ*.

III.2.1.1 Calorimetria diferencial de varrimento

Quatro amostras todas da zona longitudinal central (Ce) da peça foram analisadas, duas da “cabeça” (He) e duas da “cauda” (Ta).

III.2.1.1.1 Amostras HeCe da peça de liga S processada a 350°C

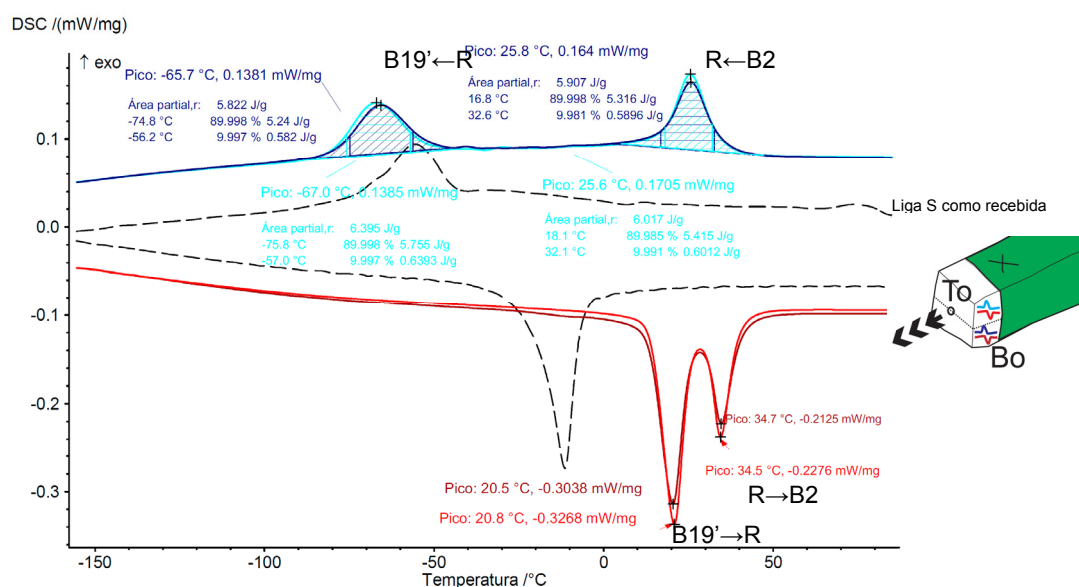


Figura III.8 – Curvas de DSC das amostras HeCe de liga S processada a 350°C e da amostra de liga S na condição de como recebida, com uma ilustração indicando que curvas dizem respeito ao topo (To) ou ao fundo (Bo).

Os perfis de DSC das duas amostras HeCe (S ECAP@350 HeCe) são quase idênticos, verificando-se em ambas uma notória separação em duas etapas das transformações directa e inversa. Existem ligeiras flutuações nos valores das temperaturas de início e de fim de transformação, todavia as temperaturas de pico de transformação são praticamente coincidentes. A separação da transformação B2 → R e da transformação R → B19' é assinalável, havendo entre R_p e M_p uma diferença que passou, relativamente a esta liga na condição de como recebida, de cerca de 30°C para mais de 90°C, vide a Tabela III.3 na página 43. No arrefecimento, a temperatura de início de formação da fase-R aumenta significativamente e a de início de transformação da martensite diminui, mas em muito menor proporção. Todas as temperaturas associadas à transformação inversa em duas etapas aumentam, e entre R' e A_p a diferença, quando comparada à condição inicial, passou de 6°C para cerca de 14°C. Em termos de entalpias de transformação, regista-se um aumento da energia para as amostras HeCe em média de cerca de 2 J.g⁻¹ e de -3 J.g⁻¹ na transformação directa e inversa, respectivamente, em relação à amostra na condição inicial.

III.2.1.1.2 Amostras TaCe da peça de liga S processada a 350°C

Os perfis de DSC das duas amostras TaCe (S ECAP@350 TaCe) diferem ligeiramente, verificando-se à semelhança das amostras anteriores uma notória separação entre as duas etapas das transformações directa e inversa. As temperaturas de início, de fim de transformação e de pico não são coincidentes, sendo que a me-

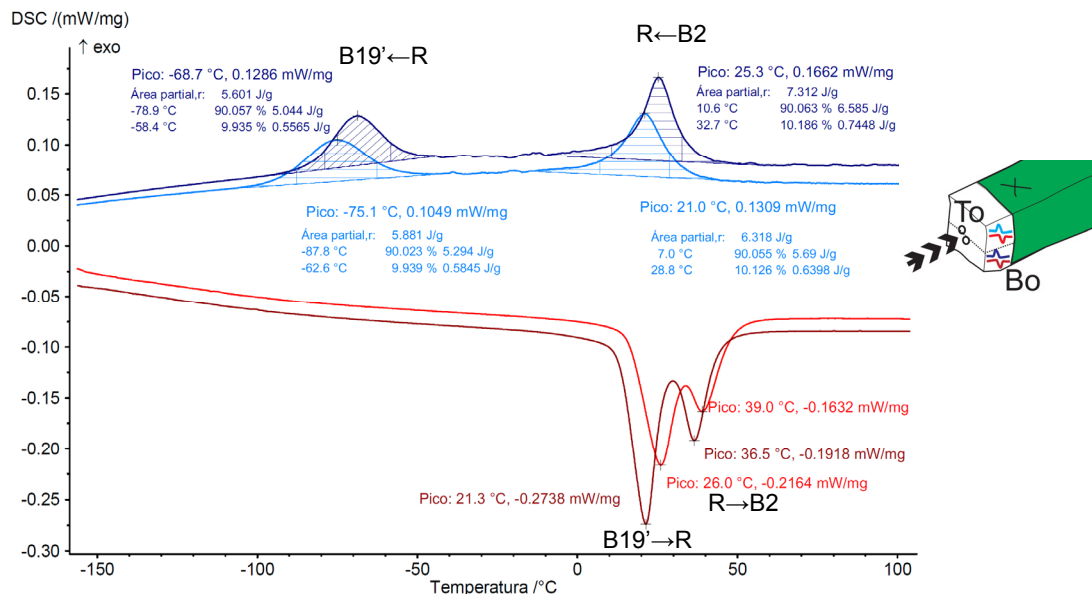


Figura III.9 – Curvas de DSC das amostras TaCe de liga S processada a 350°C, com uma ilustração indicando que curvas dizem respeito ao topo (To) ou ao fundo (Bo).

nor diferença se regista para as temperaturas de pico da transformação, vide Tabela III.3. A amostra da cauda, centro, topo da peça (TaCeTo) é a que regista maior desvio quando comparada com as restantes amostras. Na referida amostra as temperaturas na transformação directa são um pouco inferiores e na transformação inversa um pouco superiores no aquecimento. No que concerne a separação entre etapas de transformação, é em média no arrefecimento entre R_p e M_p de cerca de 95°C e no aquecimento entre R'_p e A_p é de cerca de 14°C, valores próximos dos registados para as amostras anteriores. Em termos de entalpias de transformação semelhante aumento, ao anterior das amostras HeCe, se verifica para as amostras TaCe em relação à amostra na condição inicial. A Figura III.10 apresenta a evolução das temperaturas de transformação extraídas do DSC para a liga S processada por ECAP a 350°C em função do local de onde foi retirada a amostra.

Tabela III.3 – Tabela síntese com as temperaturas de transformação obtidas a partir do DSC das amostras da liga S não processada e da processada por ECAP a 350°C.

Condição	Temperatura / °C												Entalpia de transformação (J.g ⁻¹)	
	R_s	R_p	R_f	M_s	M_p	M_f	R'_s	R'_p	R'_f	A_s	A_p	A_f	Arrefecimento	Aquecimento
S como recebida	-9	-24	-39	-41	-56	-69	-26	-18	-11	-16	-12	-8	10.1	-12.7
S ECAP@350 HeCeTo	32	26	18	-57	-67	-76	14	21	28	28	35	40	12.4	-16.5
S ECAP@350 HeCeBo	33	26	17	-56	-66	-75	13	21	26	28	35	41	11.7	-15.6
S ECAP@350 TaCeTo	29	21	7	-63	-75	-88	19	26	33	30	39	47	12.2	-15.3
S ECAP@350 TaCeBo	33	25	11	-58	-69	-79	15	21	27	30	37	41	12.9	-16

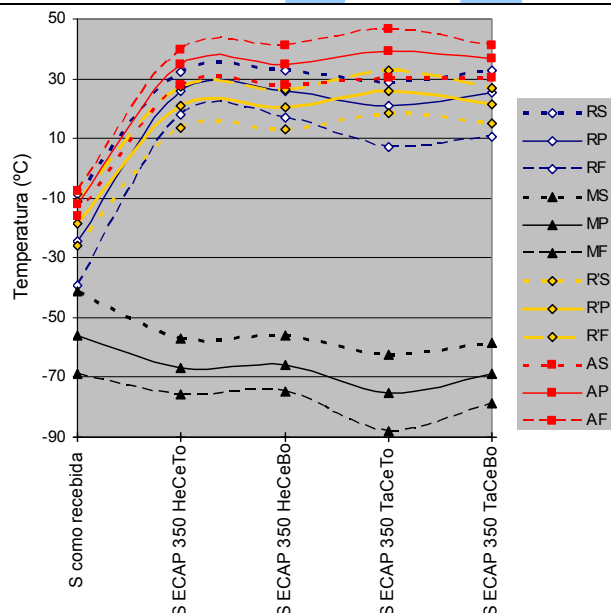


Figura III.10 – Evolução das temperaturas de transformação das amostras da liga S processada por ECAP a 350°C, em função da amostra.

III.2.1.2 DRX *in-situ*

Como mencionado, uma análise às superfícies ditas de topo (To) e de fundo (Bo) foram conduzidas, para uma variação angular de 20 de 35° a 48° e com um arrefecimento até -150°C, seguido de um aquecimento até 150°C.

III.2.1.2.1 Superfície To da peça de liga S processada a 350°C

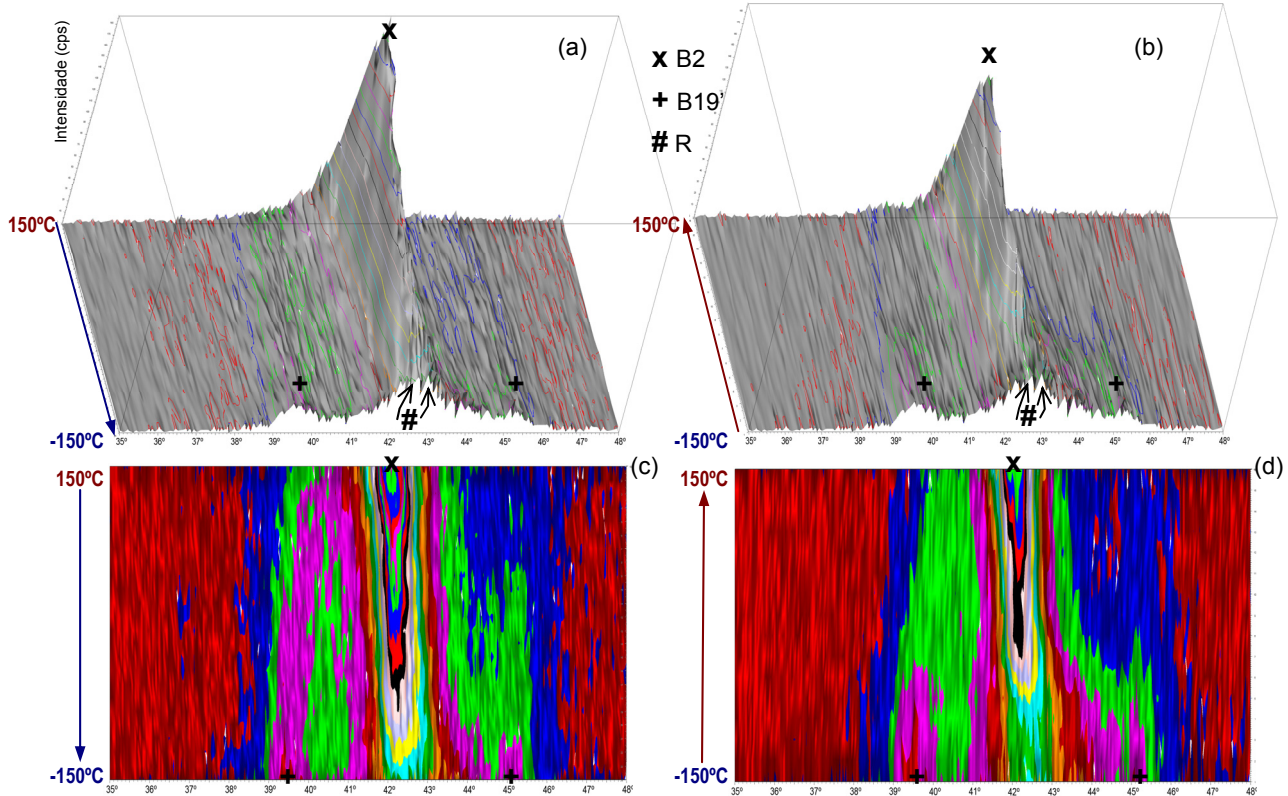
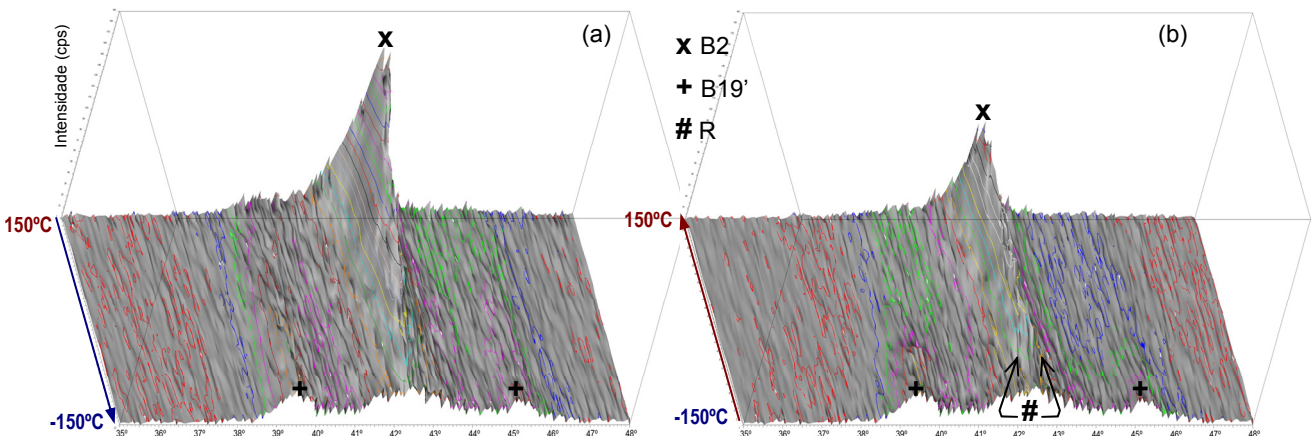


Figura III.11 – Espectro de DRX *in-situ* (variação angular de 20 de 35° a 48°) da liga S processada por ECAP a 350°C, da face dita de topo (To) no arrefecimento, a) e c), e no aquecimento b) e d). Vistas: Em 3D a) e b); de cima c) e d) .

Não é fácil, a partir dos difractogramas da amostra de topo (To) processada a 350°C, deslindar de forma distinta as fases presentes a 150°C. Apenas será mais evidente sustentar que a -150°C alguma martensite se tenha formado, em virtude de se vislumbrarem os picos (002) e (300) dessa fase. A -150°C ainda subsiste alguma fase-R. Com efeito, distinguem-se ainda os dois picos (112) e (300) característicos da fase-R, (Figura III.11.a). No reaquecimento a martensite transforma-se em fase-R e a fase-R posteriormente em austenite, vide a Figura III.11.b).

III.2.1.2.2 Superfície Bo da peça de liga S processada a 350°C



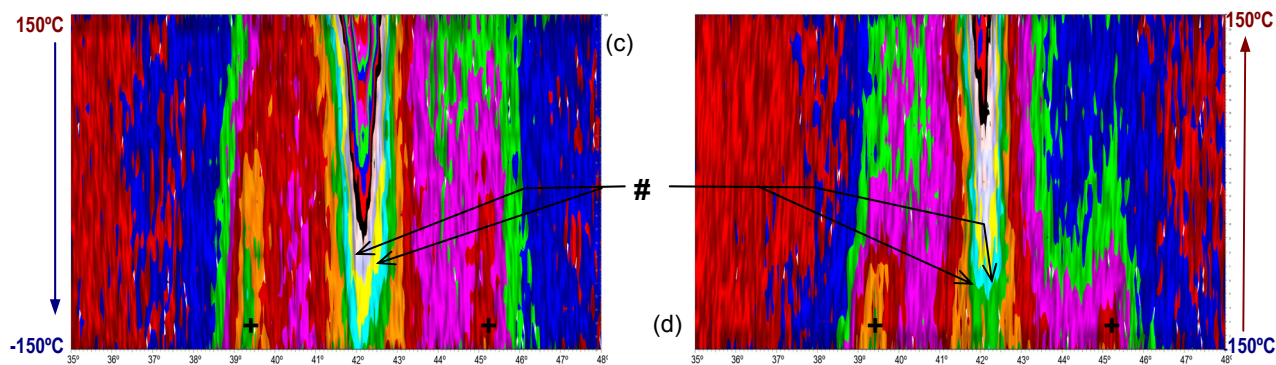


Figura III.12 – Espectro de DRX *in-situ* (variação angular de 2θ de 35° a 48°) da liga S processada por ECAP a 350°C , da face dita do fundo (Bo) no arrefecimento, a) e c), e no aquecimento b) e d). Vistas: Em 3D a) e b); de cima c) e d).

Para a face inferior (Bo) a mesma análise que a sustentada atrás para a face superior (To) pode ser reproduzida. A -150°C os mesmos dois picos associados à martensite estão presentes. Os dois picos da fase-R subsistem até ao final do arrefecimento. No aquecimento, a martensite transforma-se em fase-R e depois a fase-R transforma-se em austenite.

III.2.1.2.3 Tamanho de cristalito

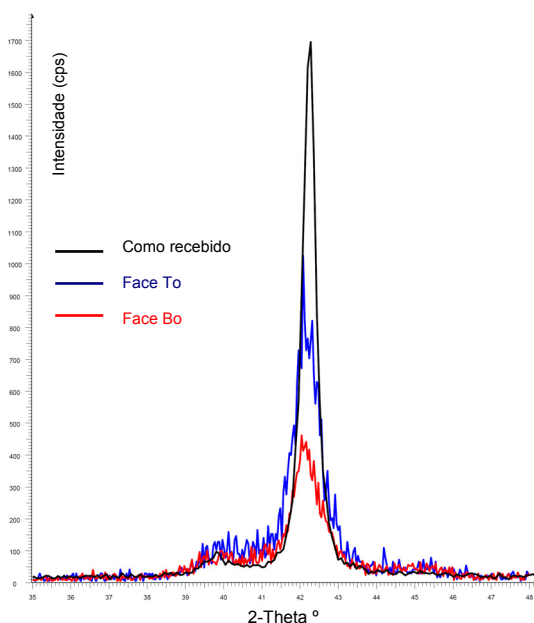


Figura III.13 – Difractogramas (variação angular de 2θ de 35° a 48°) da liga S como recebida e processada por ECAP a 350°C , das faces dita de topo (To) e do fundo (Bo), a 20°C .

Tabela III.4 – Tamanho de cristalito, a 100°C , da liga S na condição de partida e após o ECAP a 350°C .

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)
S, como recebida	41
S ECAP@350 To	21
S ECAP@350 Bo	21

Aplicando a fórmula de Scherrer, *Equação II-2*, aos valores encontrados pelo programa EVA v.11 da Bruker, aos difractogramas a 100°C , para o pico (110) da austenite obtém-se os tamanhos de cristalito da Tabela I.1.

A queda de valores dos tamanhos de cristalito da liga S processada por ECAP é consistente com a redução esperada da extensão dos domínios de coerência resultante da desorganização da estrutura cristalina imposta pela deformação plástica. Os dados apontam para que o tamanho de cristalito na face inferior (S ECAP@350 To) seja igual ao da face superior (S ECAP@350 To).

III.2.2 LIGA H

O processamento por ECAP desta liga teve lugar a cerca de 350°C e a cerca de 400°C . Duas peças foram produzidas a 400°C , uma das quais foi analisada no feixe de sincrotrão do HEMSB, em Hamburgo.

III.2.2.1 Calorimetria diferencial de varrimento

O mesmo critério da liga S foi seguido para a liga H processada por ECAP, tendo sido estudadas para cada temperatura de processamento quatro amostras todas da zona longitudinal central (Ce) da peça, duas da “cabeça” (He) e duas da cauda (Ta).

III.2.2.1.1 Amostras HeCe da peça de liga H processada a 350°C

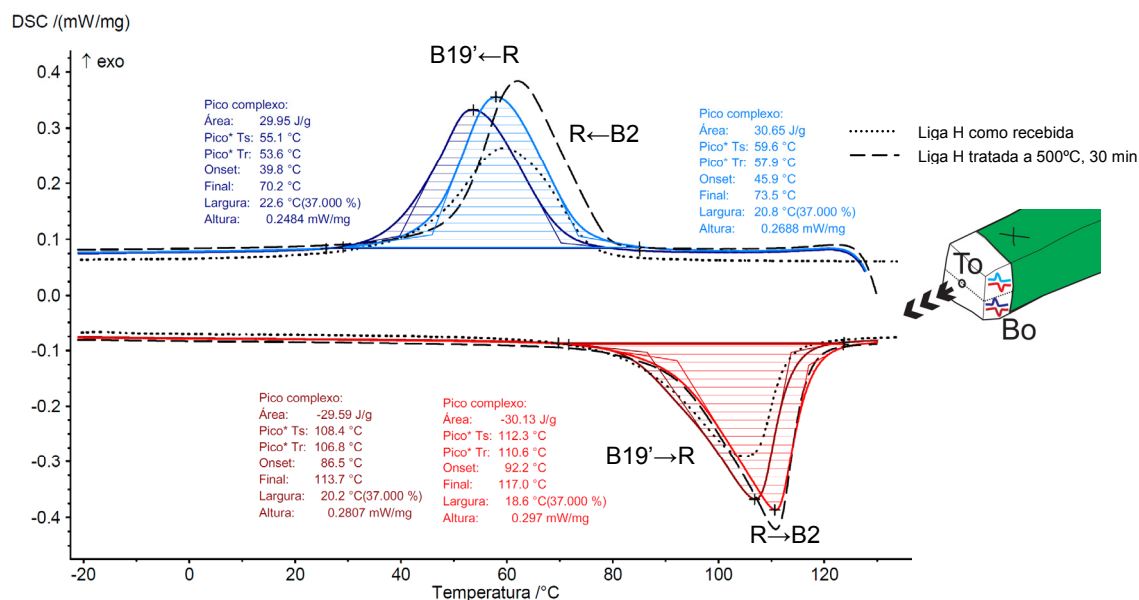


Figura III.14 – Curvas de DSC das amostras HeCe de liga H processada a 350°C e das amostras de liga H na condição de como recebida e com tratamento térmico, com uma ilustração indicando que curvas dizem respeito ao topo (To) ou ao fundo (Bo).

Os perfis das curvas de DSC das duas amostras HeCe da peça processada a 350°C (H ECAP@350 HeCe) são semelhantes, contudo os picos exo e endotérmicos de cada perfil não são coincidentes. O início, o pico e o fim da transformação têm lugar a temperaturas mais elevadas para a amostra do topo (H ECAP@350 HeCeTo) no arrefecimento e no aquecimento, relativamente à amostra do fundo (H ECAP@350 HeCeBo) da peça, vide os valores apresentados na Tabela III.5 da página 49.

Comparativamente com a amostra do material de partida para o processamento por ECAP, i.e. a amostra da chapa de liga H que teve um tratamento térmico a 500°C durante 30 minutos, no arrefecimento e no aquecimento as temperaturas de início, de pico e de fim de transformação para a amostra do fundo (Bo) estão a uma temperatura ligeiramente inferior, enquanto no caso da amostra do topo (To) apenas o estão no arrefecimento. Quanto à comparação com a amostra do material na condição de como recebido, no arrefecimento as temperaturas de pico da transformação directa em duas etapas das amostras do topo e do fundo são ligeiramente menores, exceptuando a temperatura de pico R_p da amostra H ECAP@350 HeCeTo que é idêntica. No aquecimento todas as temperaturas de transformação das amostras do topo e do fundo são superiores às da amostra do material na condição de como recebido.

As áreas dos picos exo e endotérmicos das duas amostras HeCe da peça processada a 350°C revelam em relação à amostra do material na condição de como recebido maiores entalpias de transformação e em relação à já mencionada amostra da chapa de liga H que teve um tratamento térmico, entalpias de transformação idênticas, cerca de 30 J.g⁻¹.

III.2.2.1.2 Amostras TaCe da peça de liga H processada a 350°C

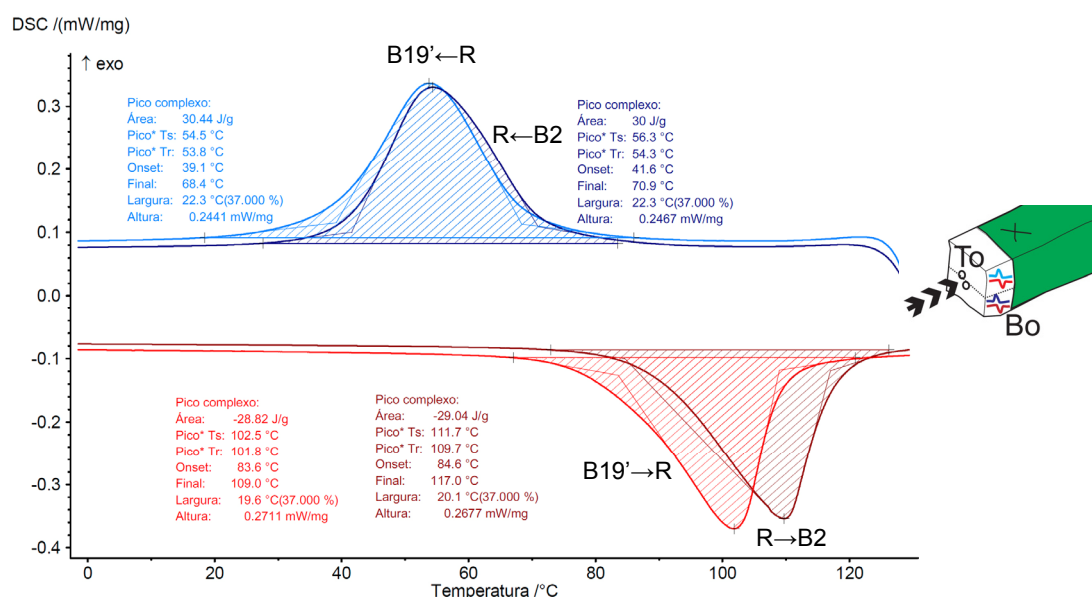


Figura III.15 – Curvas de DSC das amostras TaCe de liga H processada a 350°C.

Os perfis das curvas de DSC das amostras TaCe da peça processada a 350°C (H ECAP@350 TaCe) são similares, contudo a temperatura de pico no aquecimento A_P encontra-se entre as duas amostras distante de cerca de uma dezena de graus celsius, os valores em questão estão sublinhados na Tabela III.5 da página 49. O início da transformação tem lugar no arrefecimento para a amostra do fundo (H ECAP@350 TaCeBo) a uma temperatura inferior e a uma temperatura superior no aquecimento, relativamente à amostra do topo da peça (H ECAP@350 TaCeTo).

Em comparação com a amostra da chapa de liga H que teve um tratamento térmico a 500°C durante 30 minutos, no arrefecimento e no aquecimento as temperaturas de início, de pico e de fim de transformação para a amostra do topo (H ECAP@350 TaCeTo) e do fundo (H ECAP@350 TaCeBo) estão todas a uma temperatura ligeiramente inferior, exceptuando as temperaturas de pico (A_P) e de fim de transformação (A_F) da fase-R em B2 que na amostra do topo (To) é idêntica e superior às temperaturas da amostra de partida. Essa temperatura A_F encontra-se sublinhada a tracejado na Tabela III.5 da página 49. As áreas dos picos exotérmicos, das duas amostras TaCe da peça processada a 350°C, revelam, em relação à amostra da chapa de liga H que sofreu o referido tratamento térmico, entalpias de transformação análogas, cerca de 30 J.g^{-1} . Já as áreas dos picos endotérmicos são ligeiramente inferiores, denunciando um pequeno decaimento da entalpia de transformação inversa em duas etapas, que é mais pronunciado para a amostra do topo.

Uma evolução no mesmo sentido ocorre em duas situações nas temperaturas de transformação nas amostras do topo e do fundo quando comparadas às temperaturas da amostra do material na condição de como recebido. As temperaturas (M_S , M_P , M_F) são inferiores e (R'_S , R'_P , R'_F) são superiores relativamente às da amostra do material na condição de como recebido. As demais temperaturas de transformação assumem diferenças em sentido oposto, com temperaturas de transformação mais baixas para a amostra do topo e mais elevadas para a amostra do fundo.

Já, as entalpias de transformação das amostras TaCe são sempre superiores às da amostra do material na condição de como recebido.

III.2.2.1.3 Amostras HeCe da peça de liga H processada a 400°C

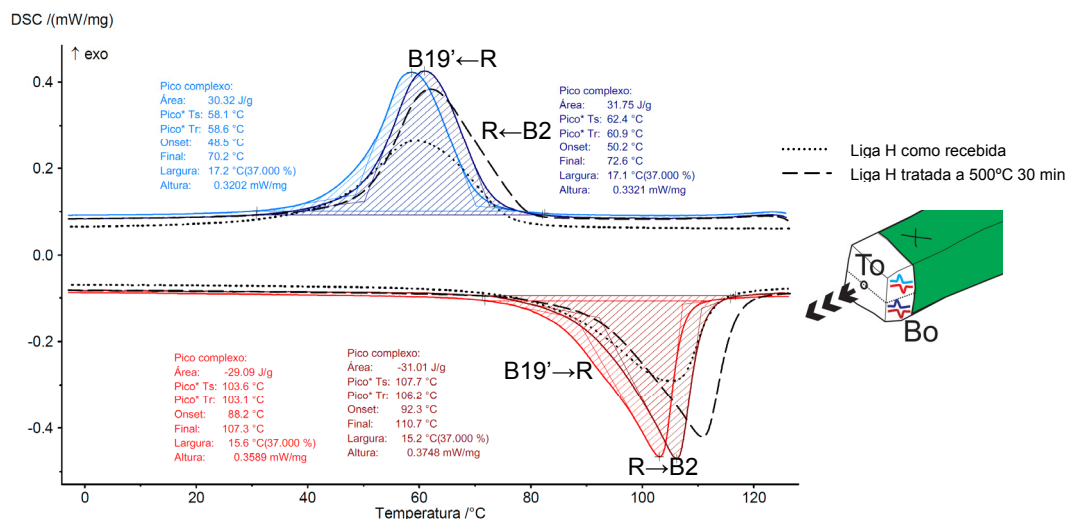


Figura III.16 – Curvas de DSC das amostras HeCe de liga H processada a 400°C e das amostras de liga H na condição de como recebida e com tratamento térmico, com uma ilustração indicando que curvas dizem respeito ao topo (To) ou ao fundo (Bo).

Os perfis das curvas de DSC das amostras HeCe da peça processada a 400°C são similares, contudo os picos exo e endotérmicos encontram-se ligeiramente desviados. O início, o pico e o fim da transformação têm lugar a temperaturas mais elevadas para a amostra do fundo (H ECAP@400 HeCeBo) no aquecimento, relativamente à amostra do topo (H ECAP@400 HeCeTo) da peça. No arrefecimento igual tendência se verifica, exclusão feita às temperaturas da transformação da fase-R em martensite (M_S , M_P e M_F) que para a amostra do fundo são inferiores às da amostra do topo. As entalpias de transformação da amostra do fundo são superiores às da amostra do topo.

Em relação à amostra do material de partida (chapa de liga H com tratamento térmico a 500°C durante 30 minutos), tanto no aquecimento como no arrefecimento as temperaturas de transformação têm início a temperaturas inferiores. As áreas dos picos exo e endotérmicos da amostra do fundo (Bo) da peça processada são um pouco maiores que as da amostra da peça de partida. As áreas da amostra do topo (To) são próximas às da amostra de partida, sendo idêntica no arrefecimento e um pouco inferior no aquecimento, conforme pode ser verificado na Tabela III.5 da página 49.

As entalpias de transformação são para as amostras HeCe da peça processada a 400°C maiores que os da amostra do material na condição de como recebido. No que concerne as temperaturas de transformação destas amostras face às da amostra do material na condição de como recebido não existe nenhuma tendência.

III.2.2.1.4 Amostras TaCe da peça de liga H processada a 400°C

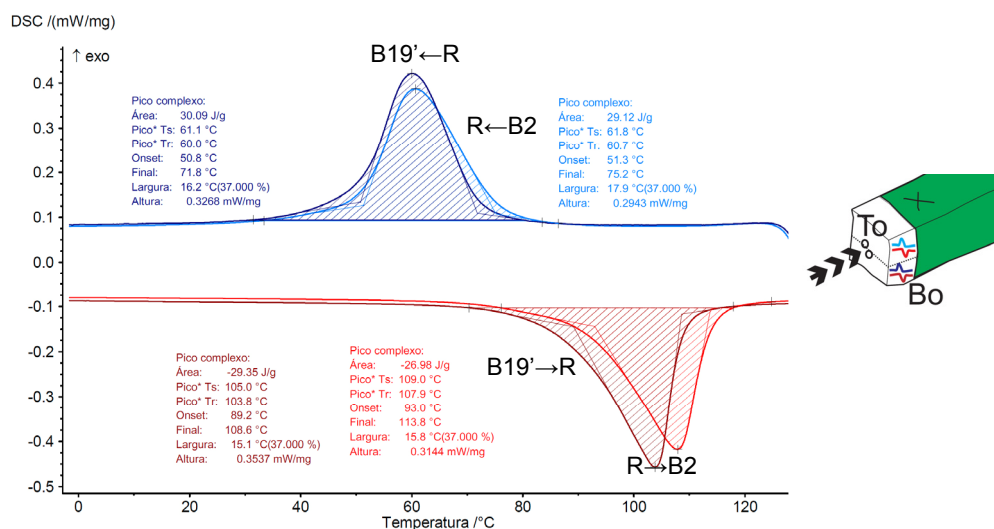


Figura III.17 – Curvas de DSC das amostras TaCe de liga H processada a 400°C.

Os perfis das curvas de DSC das amostras TaCe da peça processada a 400°C são similares. Todas as temperaturas de transformação, excepto R_F , para a amostra do topo (H ECAP@400 TaCeTo), quando comparados à amostra do fundo da peça (H ECAP@400 TaCeBo), têm lugar ou à mesma temperatura ou a uma temperatura um pouco acima, com uma diferença que não excede os 5°C.

Também nestas amostras ocorre que as entalpias de transformação da amostra do fundo são superiores às da amostra do topo.

Em relação à amostra do material de partida (chapa de liga H com tratamento térmico a 500°C durante 30 minutos), tanto no aquecimento como no arrefecimento as temperaturas de transformação têm início a temperaturas inferiores, tendo em particular a amostra do fundo da peça os valores mais baixos quer no aquecimento como no arrefecimento, se não for considerada R_F . As áreas dos picos exo e endotérmicos da amostra do fundo (Bo) da peça processada são um pouco maiores que as da amostra da peça de partida.

No que se refere à comparação com a amostra de partida as entalpias de transformação são para estas duas menores, embora as da amostra do topo (To) sejam as que mais se aproximam, vide a Tabela III.5.

Uma vez mais, as entalpias de transformação das amostras da peça processada são maiores que os da amostra do material na condição de como recebido. No tocante às temperaturas de transformação comparativamente com as da amostra do material na condição de como recebido, são para a amostra de topo todas superiores enquanto que o são somente para a amostra do fundo no arrefecimento.

Tabela III.5 – Tabela síntese com as temperaturas e energias de transformação obtidas a partir do DSC das amostras da liga H não processadas e das processadas por ECAP a 350°C e a 400°C.

Condição	Temperatura (°C)									Entalpia de transformação (J.g ⁻¹)				
	R_S	R_P	R_F	M_S	M_P	M_F	R'_S	R'_P	R'_F	A_S	A_P	A_F	Arrefecimento	Aquecimento
H como recebida	70	60	50	59	45	32	84	96	109	100	105	111	26.3	-25.4
H tratada 500°C, 30 min	74	66	58	69	59	50	93	103	113	107	110	114	30.3	-30.4
H ECAP@350 HeCeTo	76	60	51	69	56	43	91	102	113	106	110	115	30.7	-30.1
H ECAP@350 HeCeBo	66	58	50	63	52	41	88	99	109	102	107	111	30	-29.6
H ECAP@350 TaCeTo	66	59	50	63	51	39	83	93	103	95	101	107	30.4	-28.8
H ECAP@350 TaCeBo	71	62	53	62	53	44	83	93	103	104	110	120	30	-29
H ECAP@400 HeCeTo	67	59	52	57	49	41	87	96	104	99	103	106	30.3	-29.1
H ECAP@400 HeCeBo	69	61	54	55	47	39	89	98	108	102	105	109	31.8	-31
H ECAP@400 TaCeTo	72	64	57	68	59	49	91	101	111	104	108	112	29.1	-27
H ECAP@400 TaCeBo	69	64	59	68	59	49	86	96	105	99	103	107	30.1	-29.4

A Figura III.18 sintetiza a evolução das temperaturas de transformação extraídas do DSC da liga H processada por ECAP a 350°C e 400°C em função do local onde foi retirada a amostra.

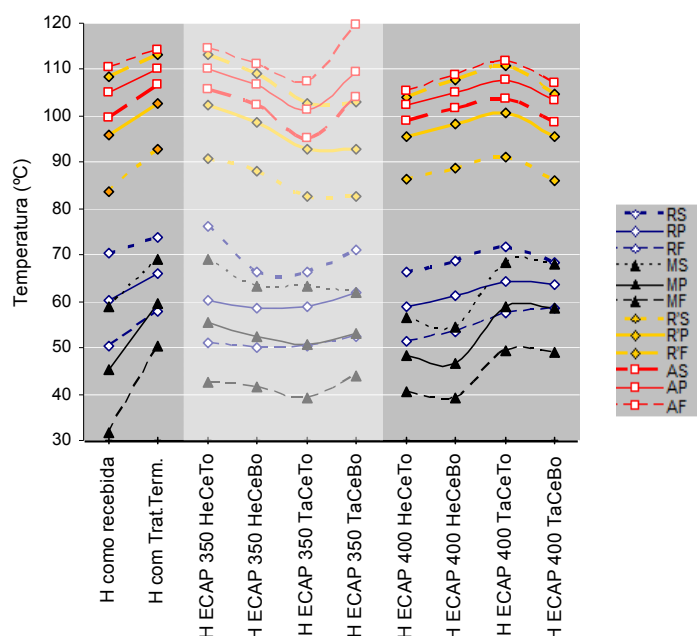


Figura III.18 – Evolução das temperaturas de transformação das amostras da liga H processadas por ECAP, em função da amostra.

III.2.2.2 DRX *in-situ*

A mesma análise foi realizada às superfícies ditas de topo (To) e de fundo (Bo), para uma variação angular de 2θ de 35° a 48° , sendo que para esta liga o ciclo térmico teve início a 180°C , o arrefecimento findou a 10°C ou a -5°C e o subsequente aquecimento prosseguiu novamente até 180°C .

III.2.2.2.1 Superfície To da peça de liga H processada a 400°C

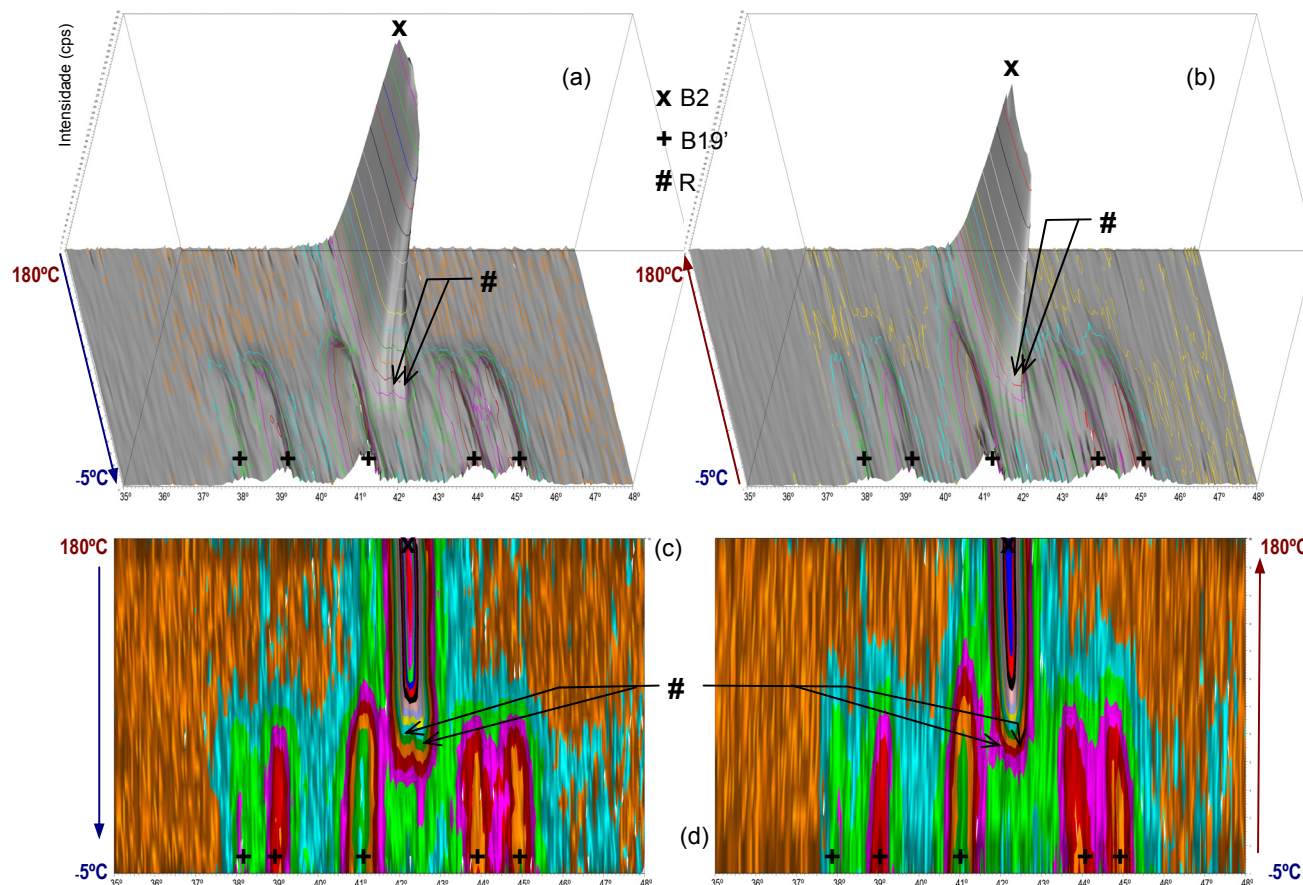


Figura III.19 – Espectro de DRX *in-situ* (variação angular de 2θ de 35° a 48°) da liga H processada por ECAP a 400°C , da face dita do topo (To) no arrefecimento, a) e c), e no aquecimento b) e d). Vistas: Em 3D a) e b); de cima b) e d).

O resultado do DRX *in-situ* apresentado na Figura III.19 da face superior da peça de liga H processada por ECAP a 400°C , revela a 180°C o pico (110) da austenite que no decurso do arrefecimento diminui de intensidade acompanhado de um alargamento e de uma dissociação deste pico da austenite em dois picos (112) e (300) da fase-R. À medida que o arrefecimento progride, os picos da austenite e da fase-R desaparecem em paralelo com o crescimento dos picos característicos da martensite. A -5°C há somente martensite. No aquecimento, os picos da martensite esvaecem-se dando lugar à fase-R e à austenite, até que a 180°C se regista um único pico, o (110) da B2. No arrefecimento a austenite B2 transforma-se em R e depois em B19'. Portanto, quer no arrefecimento como no aquecimento ocorrem duas etapas de transformação.

III.2.2.2.2 Superfície Bo da peça de liga H processada a 400°C

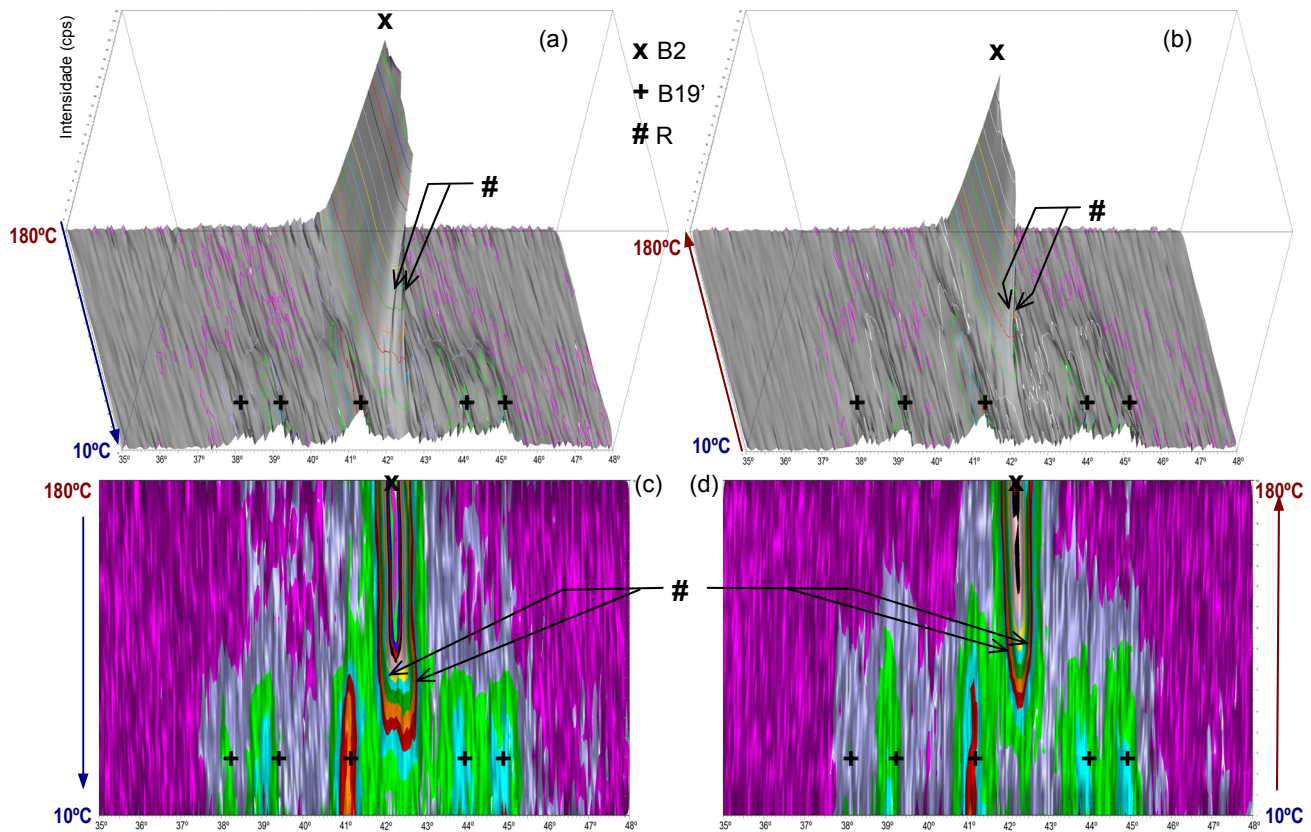


Figura III.20 – Espectro de DRX *in-situ* (variação angular de 2θ de 35° a 48°) da liga H processada por ECAP a 400°C, da face dita do fundo (Bo) no arrefecimento, a) e c), e no aquecimento b) e d). Vistas: Em 3D a) e b); de cima c) e d) .

O resultado do DRX *in-situ* da face inferior da peça de liga H processada por ECAP a 400°C, revela igualmente que as transformações directa e inversa ocorrem em duas etapas, embora de forma menos patente no aquecimento do que no caso da face superior. No arrefecimento, Figura III.20.a) e c), observa-se um alargamento e uma dissociação do pico da (110) da austenite nos dois picos (112) e (300) da fase-R com o surgimento da martensite. A 10°C já só há martensite. No aquecimento os picos da martensite esbatem-se para dar lugar aos dois picos da fase-R e ao da austenite, sendo a 180°C já o único que se regista.

III.2.2.2.3 Tamanho de cristalito

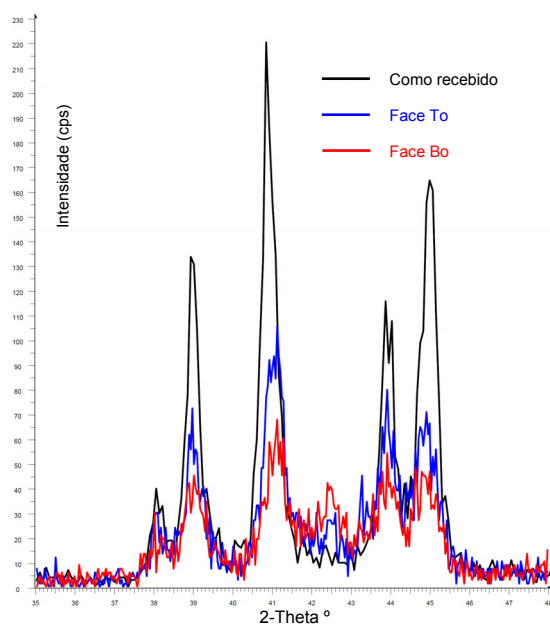


Figura III.21 – Difractogramas (variação angular de 2θ de 35° a 48°) da liga H como recebida e processada por ECAP a 400°C, das faces dita de topo (To) e do fundo (Bo), a 20°C.

Tabela III.6 – Tamanho de cristalito da liga H, a 100°C, na condição de partida e após o ECAP a 350°C.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)
H, como recebida	58
H ECAP@400 To	44
H ECAP@400 Bo	50

Os valores do tamanho de cristalito constantes da Tabela III.6 foram calculados a partir da fórmula de Scherrer, *Equação II-2*, aos valores encontrados pelo programa EVA v.11 da *Bruker*, para os difractogramas recolhidos à temperatura de 100°C, para o pico (110) da austenite. A escolha da estimativa incidir sobre a austenite prende-se com a maior densidade de estrutura de defeitos no caso da estrutura martensítica e a correspondente maior dificuldade em analisar este tipo de problemas à luz de uma "dimensão de cristalitos" dada pela fórmula de Scherrer.

O tamanho de cristalito da peça processada tanto na face superior (H ECAP@400 To) como na inferior (H@ECAP 400 Bo) é menor que o da amostra na condição de recebido. Neste caso também, a queda de valores dos tamanhos de cristalito da liga H processada por ECAP é consistente com a redução esperada da extensão dos domínios de coerência resultante da desorganização da estrutura cristalina imposta pela deformação plástica. Os dados apontam para que o tamanho de cristalito na face superior seja menor que o da face inferior.

III.2.2.3 Sincrotrão

Os anéis de Debye-Scherrer recolhidos pelo detector plano em cada ponto para cada varrimento foram convertidos no programa Fit2D, numa operação de integração dos valores do ângulo azimutal para a obtenção de difractogramas, conforme foi assinalado no capítulo anterior. Os difractogramas correspondentes aos primeiros pontos em que o feixe incidia de forma rasante sob as peças, ou seja aqueles a cerca de 0,2 mm dos limites destas, foram descartados, por apresentarem anomalias. A partir dos restantes difractogramas foram determinados a largura a meia altura (*full widths of half maximum*, FWHM) e calculados a largura integral (*integral breadth*, IB) e o centro de gravidade (*center of gravity*, CG) dos picos (110) e (11-1) da martensite B19', em virtude do primeiro pico estar isolado e do segundo ser o de maior intensidade.

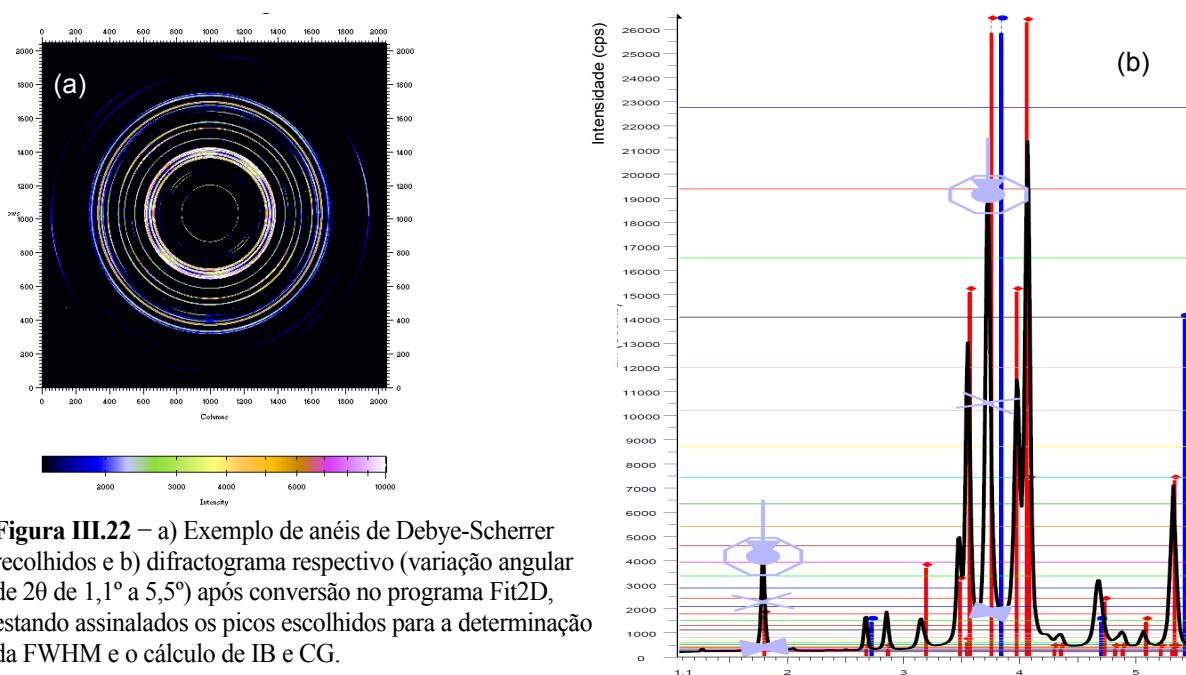


Figura III.22 – a) Exemplo de anéis de Debye-Scherrer recolhidos e b) difractograma respectivo (variação angular de 2θ de $1,1^\circ$ a $5,5^\circ$) após conversão no programa Fit2D, estando assinalados os picos escolhidos para a determinação da FWHM e o cálculo de IB e CG.

O volume de dados resultante é apreciável, mas visto que não se verificaram variações significativas (vide a Figura III.24) apenas são, para cada tira, reportados os referentes à largura à meia altura do pico (11-1) da B19' em três localizações dos quatro varrimentos.

III.2.2.3.1 Varrimentos longitudinais

Tratam-se dos varrimentos ao longo do comprimento H e H2, vide Figura III.23.a), em que o feixe de sincrotrão atravessou as superfícies das tiras da peça que estiveram, no primeiro caso, em contacto com as faces superior e inferior do canal de saída do molde e no segundo caso, excepção feita à tira central, em contacto com uma das faces laterais do canal de saída do molde.

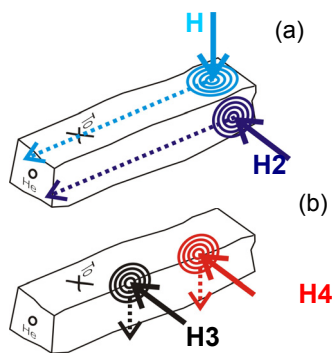


Figura III.23 – Incidência do feixe e direcção dos varrimentos:
a) Longitudinais; b) Ao longo da espessura.

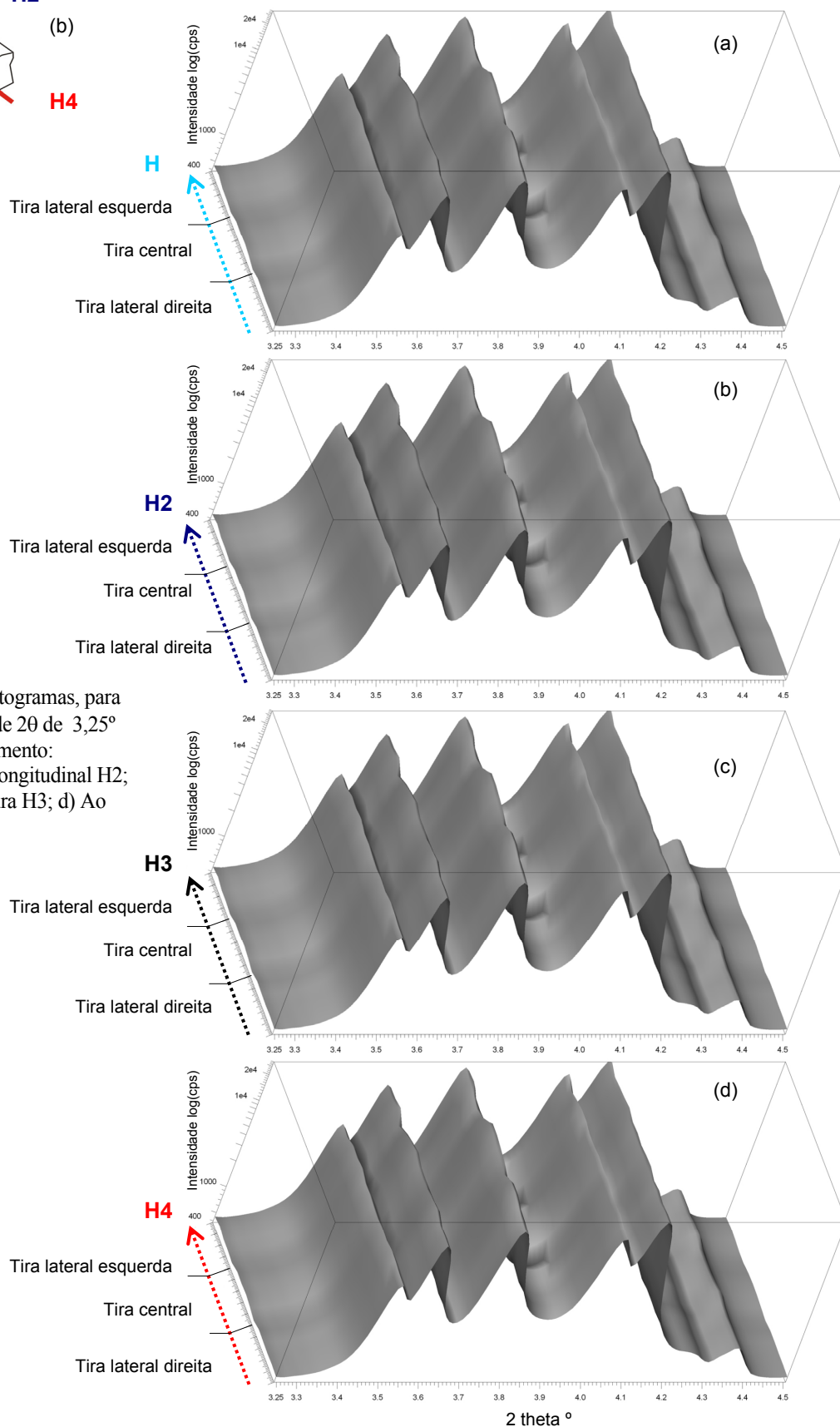


Figura III.24 – Difractogramas, para uma variação angular de 2θ de $3,25^\circ$ a $4,5^\circ$, obtidos no varrimento:
a) Longitudinal H; b) Longitudinal H2;
c) Ao longo da espessura H3; d) Ao longo da espessura H4.

Tabela III.7 – Largura à meia altura do pico (11-1) da B19' para os varrimentos longitudinais.

Tira	Ponto de incidência do feixe	H	H2
		FWHM 2-Theta °	FWHM 2-Theta °
Direita	Próximo da cauda (Ta)	0.05	0.053
	A meio da peça	0.052	0.052
	Próximo da cabeça (He)	0.05	0.051
Central	Próximo da cauda (Ta)	0.049	0.052
	A meio da peça	0.051	0.053
	Próximo da cabeça (He)	0.05	0.052
Esquerda	Próximo da cauda (Ta)	0.05	0.051
	A meio da peça	0.052	0.053
	Próximo da cabeça (He)	0.05	0.053

A maior diferença entre valores da FWHM no varrimento H e H2 é respectivamente de 0,003° e de 0,002°. A maior diferença entre valores da FWHM nestes dois varrimentos é de 0,004°.

III.2.2.3.2 Varrimentos ao longo da espessura

Tratam-se dos varrimentos ao longo da espessura H3 e H4, Figura III.23.b), em que o feixe de sincrotrão atravessou, respectivamente a 1,4 mm e a 8,75 mm da cabeça da peça, as superfícies das tiras da peça que estiveram, excepção feita à tira central, em contacto com uma das faces laterais do canal de saída do molde.

Tabela III.8 – Largura à meia altura do pico (11-1) da B19' para os varrimentos ao longo da espessura.

Tira	Local de incidência do feixe	H3	H4
		FWHM 2-Theta °	FWHM 2-Theta °
Direita	Próximo do topo (To)	0.05	0.052
	A meio da peça	0.051	0.051
	Próximo do fundo (Bo)	0.054	0.052
Central	Próximo do topo (To)	0.05	0.052
	A meio da peça	0.05	0.051
	Próximo do fundo (Bo)	0.053	0.053
Esquerda	Próximo do topo (To)	0.05	0.053
	A meio da peça	0.05	0.051
	Próximo do fundo (Bo)	0.056	0.054

No varrimento H3 a maior diferença entre valores da FWHM é de 0,004°. No varrimento H4 é de 0,003°. A maior diferença entre valores da FWHM nestes dois varrimentos é de 0,004°.

IV DISCUSSÃO

Este capítulo encontra-se organizado em três partes e aborda a caracterização do material produzido do ponto de vista do efeito do teor em níquel da liga processada, do efeito da temperatura de processamento e da distribuição heterogênea da deformação ao longo da peça.

IV.1 EFEITO DO TEOR EM NÍQUEL DA LIGA PROCESSADA

O efeito do teor em níquel sobre as características de transformação é avaliado comparando a evolução das características da liga S (rica em níquel) e da liga H (rica em titânio) entre a condição de partida e o processamento por ECAP à temperatura de 350°C, onde ambas estão no estado austenítico.

Para a liga S processada a 350°C verifica-se, em relação à amostra do material na condição de como recebida, que em todas as amostras da zona longitudinal central (Ce) da “cabeça” (He) e da “cauda” da peça (Ta), há uma franca separação da transformação da austenite em fase-R ($B2 \rightarrow R$) relativamente à transformação da fase-R em martensite ($R \rightarrow B19'$) bem como, mas menos acentuada, da transformação da martensite em fase-R ($B19' \rightarrow R$) relativamente à transformação da fase-R em austenite ($R \rightarrow B2$). Nas amostras da peça de liga S processada, no arrefecimento a formação de fase-R (R_S) tem início por volta dos 30°C e o início da transformação em martensite (M_S) por volta dos -60°C. Na amostra na condição de como recebida o início dessas transformações ocorre a cerca de -10°C e de -40°C. As diferenças das temperaturas de pico (R_P - M_P) e (R'_P - A_P) das amostras processadas mais que duplicam relativamente às da amostra do material na condição de como recebida.

Paralelamente, os espectros de DRX *in-situ* das duas faces de topo (To) e de fundo (Bo) da peça de liga S processada a 350°C indicam a presença de picos característicos da fase-R até muito baixas temperaturas (-150°C), temperaturas em que se esperaria apenas a existência de $B19'$.

Este conjunto de elementos aponta para uma estabilização da fase-R para a liga S processada por ECAP a 350°C, o que é concordante com:

- Stolyarov et al. que mencionam que, para uma liga de $Ni_{49,8}-Ti_{50,2}$, o ECAP conduz a um ligeiro aumento das temperaturas das transformações $R \leftrightarrow B2$ e a uma ligeira diminuição das temperaturas características das transformações $R \leftrightarrow B19'$ ^[17];
- Kocich et al. que referem que a elevada densidade de defeitos, introduzidos pelo ECAP numa liga de $Ni_{49,8}-Ti_{50,2}$, teve um efeito estabilizador em ambas as fases martensítica e fase-R e a transformação $R \rightarrow B19'$ foi deslocada para temperaturas mais baixas^[131].

Além do mais, a determinação pela fórmula de Scherrer do tamanho de cristalito da peça de liga S processada confirma, em virtude da diminuição para cerca de metade da extensão dos domínios de coerência, uma maior desorganização da estrutura cristalina do material. Esta desorganização estrutural é provocada pela deformação plástica por ECAP que introduz defeitos, maioritariamente deslocações^[101], que favorecem a diminuição da temperatura de início da transformação martensítica^[16,49,55] e a formação de fase-R^[16]. Contudo, tal não é suficiente para explicar a permanência da fase-R a -150°C e a 150°C.

Por uma questão de facilidade de exposição, duas hipóteses, não mutuamente exclusivas mas de enfoques distintos, são consideradas. Uma primeira, menos provável para uma taxa de deformação real de cerca de 0,5, é a de que o tamanho de grão em algumas regiões do material é suficientemente pequeno, entre 15 a 60 nm^[67,73], para ser uma barreira à transformação martensítica e ocorrer preferencialmente uma transformação da austenite em fase-R.

Uma segunda hipótese, mais provável, consiste em considerar que a elevada densidade de deslocações e elevada densidade de limites de grão, provocadas pela deformação plástica, possam ter actuado como meio favorável à nucleação da fase-R^[132], favorecendo energeticamente quer a formação da fase-R em detrimento da transformação da austenite em martensite, quer a sua estabilização num largo intervalo de temperaturas.

A primeira hipótese tem, portanto, por enfoque a questão de um dado intervalo de tamanho de grão, enquanto a segunda tem o da densidade de deslocações e densidade de limites de grão como potenciador da formação e estabilização da fase-R. Naturalmente que uma maior densidade de limites de grão significa um tamanho de grão mais fino, e esse é o motivo pelo qual uma hipótese não exclui necessariamente a outra e possam ocorrer

simultaneamente. Qualquer das duas hipóteses ou a combinação de ambas para serem descartadas ou validadas careceriam de uma análise por TEM.

Por seu turno, para a liga H processada a 350°C constata-se que as transformações directa e inversa em duas etapas são semelhantes quer aos da amostra de liga H na condição de recebida quer aos da amostra de liga H tratada termicamente a 500°C durante 30 minutos, isto é, os perfis apresentam idênticos desenvolvimentos. Com efeito, os picos exo e endotérmicos relativos à formação de fase-R continuam a não ser distinguíveis do da transformação de austenite em martensite (no arrefecimento) e do da transformação da martensite em austenite (no aquecimento). Nas amostras da peça de liga H processada, no arrefecimento a formação de fase-R (R_s) tem início por volta dos 70°C e o início da transformação em martensite (M_s) por volta dos 65°C. Estas temperaturas são muito próximas das referidas temperaturas de transformação da amostra de liga H tratada termicamente a 500°C durante 30 minutos, e são respectivamente de cerca de 75°C e de cerca de 70°C. As diferenças das temperaturas de pico (R_p-M_p) e (R'_p-A_p) das amostras processadas têm um ligeiro aumento, quando comparadas com as da amostra do material na condição de como recebida.

Os espectros de DRX *in-situ* das duas faces de topo (To), Figura III.19, e de fundo (Bo), Figura III.20, da peça de liga H processada a 350°C não se distinguem particularmente do espectro de DRX *in-situ* da peça tratada termicamente, Figura III.6.

A determinação pela fórmula de Scherrer do tamanho de cristalito da peça de liga H processada por ECAP sustenta uma maior desorganização da estrutura cristalina do material relativamente à da peça antes de processada, embora de forma menos acentuada que a da liga S processada por ECAP.

Este aspecto correlacionado com o facto da reduzida diminuição da temperatura de início da transformação da martensite M_s , parece prenunciar que para a liga H o processamento por ECAP deverá ter introduzido uma menor densidade de deslocações e de limites de grão do que na liga S.

Uma possível explicação para a referida discrepância entre estas duas ligas deformadas no estado austenítico, consistiria em considerar o efeito de diferença de temperatura entre a temperatura de deformação e a temperatura de transformação (a tensão nula), tendo por base as seguintes observações:

- A força motriz da amorfização por deformação plástica é a acumulação de deslocações, sendo que o grau de amorfização é superior em fase martensítica do que em fase austenítica, devido à maior densidade de defeitos estruturais intrínseca da microestrutura martensítica^[16];
- A deformação plástica tem por efeito estabilizar a fase austenítica, mesmo quando a estrutura inicial que é deformada é martensítica, pois esta acaba por se transformar na fase austenítica antes de formar a fase amorfa^[133];
- Da transformação da austenite em martensite induzida por tensão a uma temperatura bastante acima da temperatura de fim de transformação da austenite (A_F), que foi reportado numa liga de $Ni_{49,2}-Ti_{50,8}$ deformada por ECAP a 450°C^[134].

Estas considerações são consistentes com um efeito de diferença de temperatura entre a temperatura de deformação e a temperatura de transformação (a tensão nula). Uma possível explicação, com condicionantes de evolução microestrutural equivalentes, poderia então assentar para uma liga ligeiramente rica em níquel ou uma ligeiramente rica em titânio no estado austenítico, na seguinte ideia:

- Quanto maior for a diferença de temperatura entre a temperatura de deformação e A_F mais elevada será a tensão crítica para a transformação martensítica induzida por tensão;
- Sendo assim, tanto maior a extensão do domínio de tensões ao longo do qual é induzido o escorregamento de deslocações (maior a acumulação de defeitos estruturais) antes de, na hipótese de uma metaestabilidade^[134], a deformação (plástica severa) poder ser responsável por alguma forma de relaxação / acomodação de tensões por transformação induzida por tensão, e por isso tanto maior seria a tendência para a amorfização.

A Figura IV.1 procura ilustrar esta possível explicação. A linha de declive negativo representa a tensão crítica de escorregamento de deslocações e as linhas de declive positivo as tensões críticas para induzir a martensite para duas ligas de níquel-titânio de diferente teor em níquel. A linha de tensão crítica para induzir a martensite

que intersecta o eixo das ordenadas na menor e na maior coordenada corresponde, respectivamente, à linha da liga rica em níquel (Ni) e à linha da liga rica em titânio (Ti). À temperatura de deformação (T_{def}) ambas têm a mesma tensão crítica para o escorregamento de deslocações, $\sigma_c^{desl}(Ni) = \sigma_c^{desl}(Ti)$. Porém, a liga rica em níquel possui, considerando os prolongamentos das linhas de tensão crítica para induzir a martensite para domínios de metaestabilidade, uma significativamente maior tensão crítica para induzir a martensite do que a liga rica em titânio, $\sigma_c^{B19'}(Ni) > \sigma_c^{B19'}(Ti)$. Tal significa que será maior a densidade de defeitos estruturais introduzidos, antes de poder ocorrer alguma forma de relaxação / acomodação de tensões por transformação induzida por tensão, na liga rica em níquel, do que na liga rica em titânio. Portanto, quanto maior for a diferença de temperatura entre a temperatura de deformação e A_F , o ΔT da Figura IV.1, maior a tendência para a acumulação de defeitos estruturais.

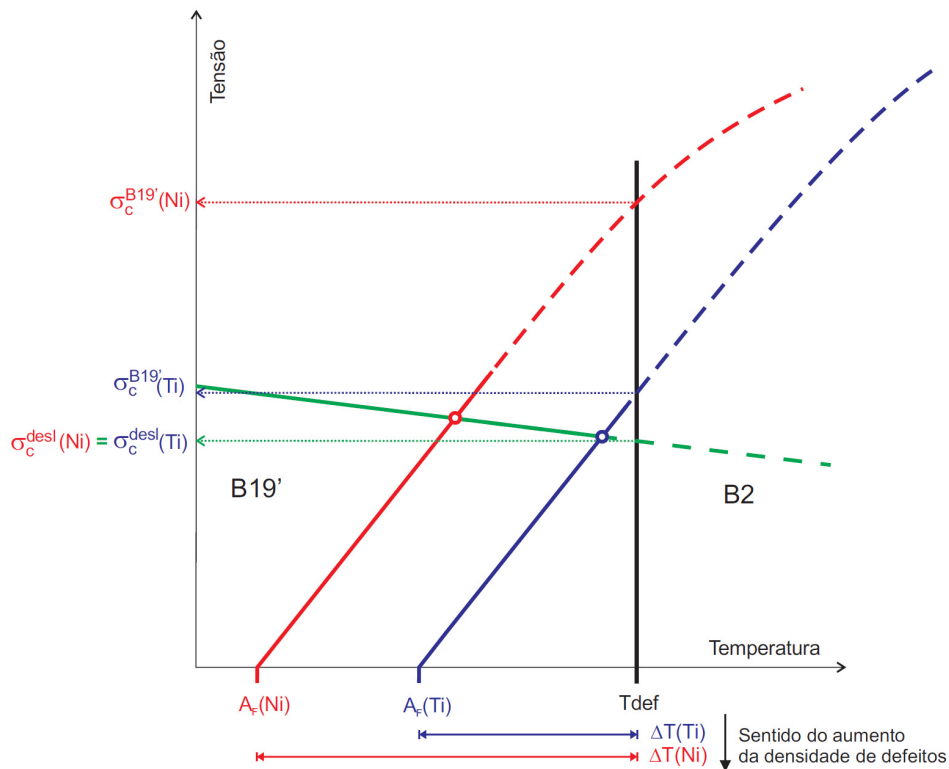


Figura IV.1 – Diagrama de estado para a transformação $B2 \leftrightarrow B19'$ para duas ligas, uma rica em titânio (Ti) e outra rica em níquel (Ni), deformadas no estado austenítico. A_F , T_{def} , $\sigma_c^{B19'}$ e σ_c^{desl} , são respectivamente a temperatura de fim de transformação da austenite, a temperatura à qual se realiza a deformação, a tensão crítica para induzir a martensite e a tensão crítica para o escorregamento de deslocações.

Registe-se que este raciocínio simples, que explica que a uma dada temperatura uma liga ligeiramente rica em níquel acomode mais defeitos estruturais do que uma liga ligeiramente rica em titânio, não pode ser extrapolado para comparar diferentes temperaturas de deformação. Khmelevskaya et al. ^[135] referem que aumentando a temperatura do processo de deformação plástica por HPT no domínio austenítico se suprime a amorfização, que a temperatura limite para a amorfização diminui quando M_s diminui, (ou seja é inferior para as ligas ricas em níquel). Esta constatação experimental pode ser explicada invocando que, para uma mesma temperatura de deformação, a liga mais rica em níquel teria tendência a acumular uma maior densidade de defeitos do que a rica em titânio, e que por esse motivo a taxa de deformação crítica responsável pelo arranque da recristalização poderia ser ultrapassada mais facilmente na liga mais rica em níquel. Khmelevskaya et al. ^[135] acrescentam ainda que por outro lado com o aumento da temperatura é promovida a formação de estruturas nanocristalinas até uma certa temperatura e que a temperatura limite de formação de estruturas nanocristalinas é nas ligas ricas em níquel superior ao das ligas rica em titânio, devido ao efeito dos precipitados. Estas observações alertam para o facto de que outros fenómenos, termicamente activados, entram em jogo com o aumento da temperatura, como:

- O rearranjo estrutural, próprio dos fenómenos de recristalização que contribuem para a diminuição da densidade de defeitos estruturais;

- A precipitação, que na presença de uma grande densidade de defeitos estruturais é um fenómeno ainda mais fortemente activado, e que afecta quer por um lado a mobilidade dos defeitos estruturais, podendo inclusivamente ser um bloqueador do crescimento de grão, quer por outro lado a composição química da matriz do material.

Estes vários fenómenos com efeitos opostos podem passar a ocorrer, em que uns podem prevalecer sobre os outros em momentos distintos, tornando portanto o problema mais complexo quando se procura analisar o problema da deformação por ECAP acima de 400°C.

IV.2 EFEITO DA TEMPERATURA DE PROCESSAMENTO

O efeito da temperatura de processamento sobre as características de transformação foi estudado, por DSC, sobre a liga H, que foi submetida a ECAP à temperatura de 350°C e de 400°C. O perfil da amostra na condição de partida e dos perfis das amostras a 350°C e a 400°C são similares. Ocorrem desfasamentos entre as temperaturas de transformação, que não permitem extrair conclusões em termos de inferir sobre o efeito da temperatura (ou ao local de onde foi extraída a amostra). As entalpias de transformação no aquecimento e no arrefecimento são próximas de amostra para amostra, encontrando-se dentro dos limites do erro experimental, vide Tabela III.5.

Dos perfis de DSC obtidos podem ainda ser retiradas as larguras dos picos exo e endotérmicos que constam da Tabela IV.1 e apresentados graficamente na Figura IV.2.

Tabela IV.1 – Tabela síntese com as larguras e temperaturas dos picos exo (T^*) e endotérmicos (T') extraídas dos DSC de cada uma amostras da liga H processadas por ECAP a 350°C e a 400°C.

Condição	Temperatura do pico		Largura do pico		Número da Figura	Pág.
	Exotérmico	Endotérmico	Exotérmico	Endotérmico		
	$T_F - T'_S$ (°C)	$T'_F - T_S$ (°C)	T^*_P (°C)	T'_P (°C)		
H ECAP@350 HeCeTo	20.8	18.6	59.6	112.3	Figura III.14	46
H ECAP@350 HeCeBo	22.6	20.2	55.1	108.4		
H ECAP@350 TaCeTo	22.3	19.6	54.5	102.5	Figura III.15	47
H ECAP@350 TaCeBo	22.3	20.1	56.3	111.7		
H ECAP@400 HeCeTo	17.2	15.6	58.1	103.6	Figura III.16	48
H ECAP@400 HeCeBo	17.1	15.2	62.4	107.7		
H ECAP@400 TaCeTo	17.9	15.8	61.8	109	Figura III.17	48
H ECAP@400 TaCeBo	16.2	15.1	61.1	105		

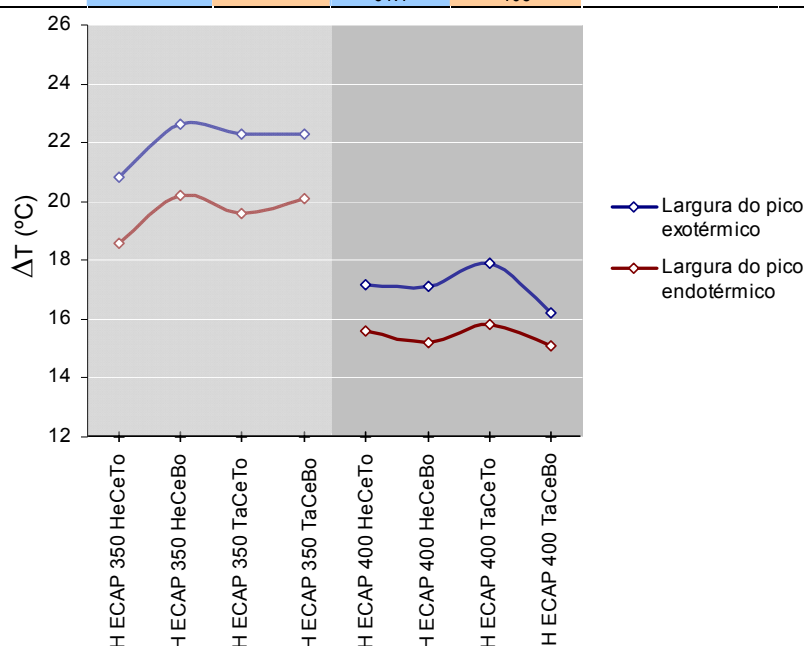


Figura IV.2 – Larguras dos picos exo e endotérmicos extraídas dos DSC das amostras da liga H processadas por ECAP a 350°C e a 400°C.

É possível constatar directamente da Figura IV.2 que a largura dos picos associados às transformações directa e inversa é ligeiramente maior nas amostras da liga H processada a 350°C. Ora, é sobejamente conhecido que o espraimento de um pico de transformação é indicativo de uma maior densidade de defeitos estruturais. Um material completamente recristalizado tem picos finos. À medida que é deformado, aumenta a densidade de defeitos estruturais e a sua desorganização estrutural. Os picos vão se tornando cada vez mais largos, até que no limite ocorre a completa supressão da transformação e o perfil DSC passa a ser uma linha recta. A Figura IV.3 mostra o espraimento dos picos de DSC em função da taxa de redução em espessura num estudo^[136] em que uma liga de níquel-titânio foi deformada por laminagem. Em particular para uma chapa desta mesma liga H, Andersan dos Santos Paula verificou que, na laminagem a frio, a partir de uma redução de 20% em espessura, a curva de DSC fica plana^[2].

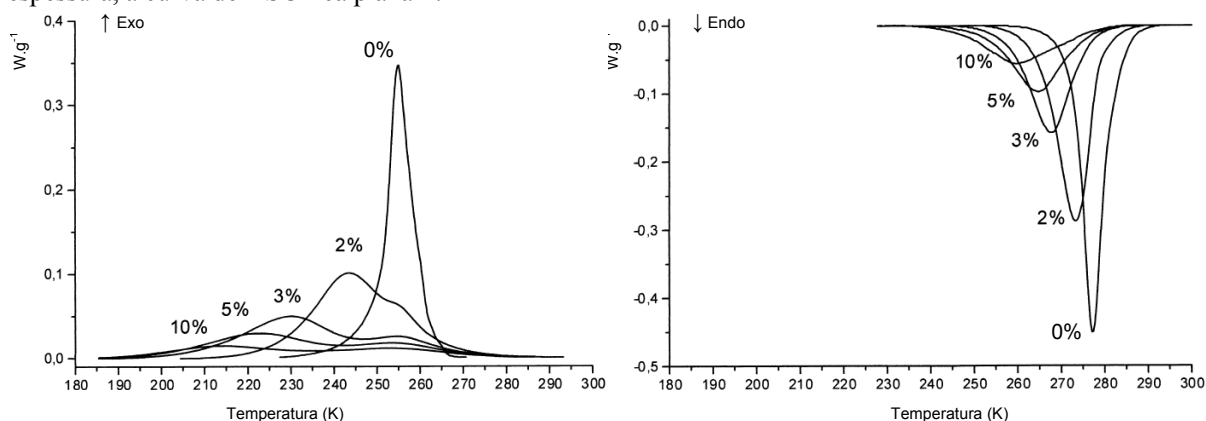


Figura IV.3 – Perfis de DSC de uma liga de Ni_{50,6}-Ti_{49,4} em função da taxa de redução em espessura: a) No arrefecimento; b) No aquecimento. [136]

Assim, pode ser assumido que há nas amostras deformadas a mais baixa temperatura uma presença de uma microestrutura associada a uma mais elevada taxa de deformação. Porém, ainda é necessário ter em conta que os picos até agora considerados são na realidade o somatório de dois picos distintos mas sobrepostos. Por esse motivo pode ocorrer um eventual falso espraimento resultante das componentes se terem afastado uma da outra, especialmente da componente associada à transformação martensítica, que é, como foi mencionado na página 8 do primeiro capítulo, sensível à introdução de obstáculos na sua progressão. Para avaliar esse eventual falso espraimento, representam-se as temperaturas dos picos exo e endotérmicos, T_p e T_p^* , apresentados na Tabela III.5, e a temperatura de início da transformação martensítica M_s , Tabela III.5 da página 49, para cada amostra na Figura IV.4.

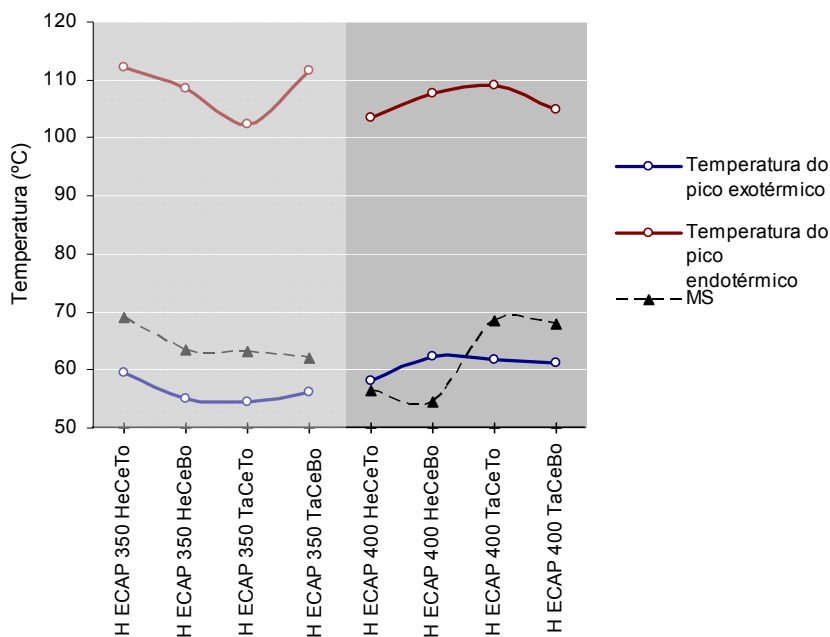


Figura IV.4 – Temperaturas dos picos exo e endotérmicos e temperatura de início da transformação martensítica (obtida por separação dos picos no programa *Origin*) da liga H processada.

Constata-se uma vez mais que as temperaturas (de pico) de transformação se encontram distribuídas dentro de uma faixa de 10 a 15°C para diferentes temperaturas de processamento ou em função do local de onde foi extraída a amostra. Por conseguinte, o movimento relativo de afastamento dos picos não se manifesta. Então, apenas subsiste o alargamento do pico somatório, o que significa que os picos individuais estão eles próprios a ficar mais largos.

Portanto, podemos regressar à assumpção inicial e concluir que a deformação a 350°C tem um maior espraio das transformações. Isso traduz um aumento da dificuldade de transformação, devida a um ligeiro aumento da densidade de defeitos estruturais relativamente à peça processada a 400°C. Esse ligeiro aumento da densidade de defeitos revela o papel da reorganização estrutural que, ainda a 350°C e nesta liga, parece ser predominante sobre os que são introduzidos pela deformação.

IV.3 DISTRIBUIÇÃO HETEROGÊNEA DA DEFORMAÇÃO

Realça-se que não há conhecimento na literatura da análise por feixe de sincrotrão de uma liga de memória de forma processada por ECAP para aferir da heterogeneidade da deformação no volume do material. Os quatro varrimentos realizados, dois ao longo do comprimento da peça e dois ao longo da espessura de três tiras de uma peça de liga H processada por ECAP a 400°C não revelam a existência de uma variação dos espectros de DRX em cada ponto do material, vide a Figura III.24, na página 53, e ainda a Tabela III.7 e a Tabela III.8, na página seguinte, com a largura a meia altura dos picos (11-1) da martensite. Esse aspecto traduz uma homogeneidade da estrutura cristalina do material quer ao longo do seu comprimento quer da sua espessura.

Ora, em diversos estudos com modelos de cálculo do escoamento por elementos finitos aplicados ao ECAP é mencionada a existência de áreas com taxas de deformação distintas. Em particular, Beyerlein et al. mencionam a existência de três zonas, uma uniforme no centro da peça e duas não uniformes, a primeira numa camada junto ao topo da peça e outra junto ao fundo, cada uma com cerca de 10 a 18% da espessura da peça^[107], conforme é ilustrado na Figura IV.5.

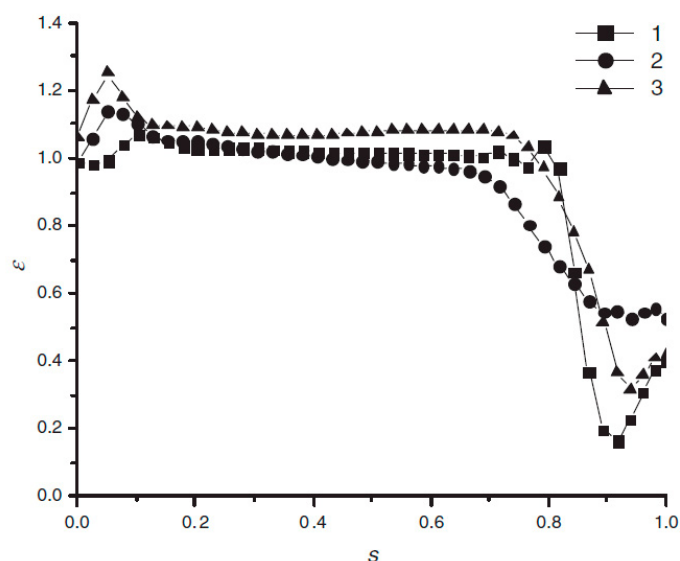


Figura IV.5 – Distribuição da taxa de deformação (ϵ) ao longo da espessura (s), medida a partir da sua superfície superior, da peça sujeita a ECAP: 1) para um material idealmente plástico; 2) para um material com encruamento; 3) para um material com encruamento numa condição em que o atrito associado ao processo é não nulo. [107]

Tomando esses valores como referência para peças com 4 mm, essas camadas devem estender-se desde as superfícies do topo e do fundo para o interior da peça no máximo até 0,72 mm. Sucede que o primeiro ponto de incidência considerado nos dois varrimentos efectuados ao longo da espessura pelo feixe ocorreu a 0,2 mm da superfície da peça processada. Portanto, no caso da liga H processada por ECAP a 400°C pode ser considerada a hipótese de que essas camadas heterogêneas se situem a menos de 0,2 mm da superfície do topo e do fundo da peça.

Os valores do tamanho de cristalito obtidos a partir dos difractogramas recolhidos à temperatura de 100°C, para o pico (110) da austenite para a liga H, revelaram que este era maior na face inferior, Tabela III.6, na página 51, o que é consistente com a menor taxa de deformação esperada para a camada inferior da peça, como aliás é representado na Figura IV.5.

V CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO

Este documento apresenta o conjunto de passos seguidos que permitiram viabilizar a implementação do processo de deformação plástica severa por ECAP no CENIMAT. É identificado um conjunto de questões envolvendo o processo. Um modo operatório é descrito e proposto. São apontadas estratégias para contornar algumas restrições ou problemas, como:

- A deformação se processar a pelo menos 350°C, para que o ECAP com a prensa disponível seja viável, e a não mais de 500°C, para evitar fenómenos de oxidação e maximizar a capacidade de nanoestruturação;
- Os patamares de pré-aquecimento e de programação, os tempos de permanência no forno e os tempos de transporte de modo a que a temperatura no material a processar seja estável antes do ECAP;
- A utilização de uma peça descartável e a definição do comprimento óptimo da peça de interesse para que toda ela passe para o segundo canal;
- A utilização de um lubrificante sólido para minorar o atrito;
- O modo de ajuste para que o curso do punção seja o estritamente necessário.

Alguns problemas subsistem, que resultam fundamentalmente do desenho do molde utilizado:

- O primeiro relaciona-se com um aspecto prático, a abertura do molde e recolha da peça. Apesar da lubrificação, com dissulfureto de tungsténio, do conjunto punção, canal dos moldes e peças, a tarefa de, em primeiro lugar, separar os moldes e, depois, de retirar a peça do seu seio exige um esforço e tempo assinaláveis;
- O segundo prende-se com o escoamento de material para a região de junção das duas partes do molde, que produz protuberâncias ao longo de todo o comprimento das superfícies inferior e superior das peças processadas. Depois, há outros efeitos indesejáveis e conexos a este escoamento, como o aumento do atrito, o aumento local da temperatura do material, o aumento da carga aplicada, regiões indefinidas e não controláveis de deformação plástica, etc.;
- O terceiro refere-se à estabilidade e integridade do punção quando solicitado pelo embate do êmbolo da prensa, em virtude de se encontrar parcialmente introduzido no canal, podendo por isso não estar perfeitamente alinhado.

Assim, em trabalhos futuros seria vantajoso produzir um molde modular, suficientemente robusto para suportar cargas elevadas, que idealmente:

- Permita uma fácil extracção da peça processada, por via do seu modo de abertura ou à separação de um seu módulo ou compartimento;
- Evite o escoamento de material da peça, através da junção dos módulos em planos que intersectem sobretudo os vértices dos canais^[137];
- Minimizar os problemas de alinhamento, de esforços e de atrito ao nível do punção, passando este a constituir uma parte do primeiro canal e a mover-se com a peça^[138];
- Alterar a secção transversal dos canais, ângulo de intersecção Φ destes, ou até ainda o raio de curvatura Ψ , através da substituição de um ou mais módulos.

O processamento por ECAP foi aplicado a uma liga de níquel-titânio rica em titânio e a uma liga de níquel-titânio rica em níquel. A influência da composição da liga foi estudada por DSC para um processamento por ECAP a 350°C. Verificou-se que as características de transformação da liga de níquel-titânio rica em níquel são fortemente afectadas quando comparadas com as da liga rica em titânio, relativamente à condição de partida. Há na liga de níquel-titânio rica em níquel uma nítida separação das transformações $B2 \leftrightarrow R$ das transformações $R \leftrightarrow B19'$. É proposta uma explicação, baseada em resultados e comentários de diversos autores, para essa diferença. A explicação consiste em considerar que na liga de níquel-titânio rica em níquel é maior a propensão para a acumulação de defeitos estruturais, com o consequente incremento da densidade de deslocamentos, antes de poder ocorrer alguma relaxação de tensões resultante da indução da transformação martensítica em condições de metaestabilidade. A essa explicação, são igualmente apontados alguns efeitos que tornam mais complexa a análise.

Nesse sentido, propõe-se que no futuro venham a ser realizados ensaios *in-situ* para tentar constatar a consistência da mencionada explicação. Esses ensaios *in-situ* realizados a altas temperaturas teriam por base um processo de deformação controlado, com uma velocidade de deformação comparável à do ECAP.

O processamento por ECAP foi ainda realizado a 350°C e a 400°C para uma liga de níquel-titânio rica em titânio. Quando é feita a comparação com a condição de partida, a diminuição da temperatura de deformação de 400°C para 350°C não alterou as características de transformação da liga. As flutuações registadas nas temperaturas de transformação após o processamento não permitirem inferir sobre o efeito da temperatura (ou ao local de onde foi extraída a amostra). Já o mesmo não sucede relativamente à largura dos picos exotérmicos e endotérmicos. A liga processada a 350°C apresenta picos ligeiramente mais largos do que o quando é processada a 400°C, sinal de um maior espriamento das transformações e reveladora de uma maior densidade de defeitos, ainda que contudo ligeira. A 350°C numa liga de níquel-titânio rica em titânio, o papel da reorganização estrutural parece ainda ser predominante sobre o dos defeitos estruturais introduzidos pela deformação por ECAP.

Aqui também, como trabalho futuro propõe-se que os ensaios de DSC venham a ser estendidos à região central das peças produzidas, de modo a caracterizá-las e determinar se nessa região, que apenas se deformou devido à passagem pela zona de deformação plástica (PDZ) dos canais, as temperaturas de transformação e a largura dos picos. Tal permitirá a eventual identificação de alguma heterogeneidade de deformação ao longo de espessura como refere Craciunescu et al.^[139] ou do comprimento. Ainda no quadro das conclusões elencadas no parágrafo anterior seria relevante a realização de ensaios de DSC que permitissem uma caracterização das condições de recristalização do material produzido.

Procedeu-se àquela que se julga ser a primeira análise por feixe de sincrotrão de uma liga de memória de forma processada por ECAP para aferir da distribuição da taxa de deformação no volume do material. Os resultados dos diversos varrimentos do feixe sobre a peça de liga de níquel-titânio rica em titânio processada a 400°C evidenciam uma homogeneidade da estrutura cristalina do material quer ao longo do comprimento quer da espessura. O primeiro ponto considerado de penetração do feixe de sincrotrão dista de 0,2 mm dos limites da peça e corresponde à altura do feixe. Assim sendo, as zonas não uniformes em termos de taxa de deformação, que são consideradas nos modelos de elementos finitos aplicados ao ECAP, deverão situar-se numa camada superficial de espessura inferior a 0,2 mm.

Naturalmente que perante essa indeterminação, se propõe por último como trabalho futuro a realização nessas camadas superficiais de ensaios com uma menor altura de feixe de sincrotrão.

VI BIBLIOGRAFIA

- [1] J. P. H. G. Canejo, “Tratamento Térmico de ligas com memória de forma visando a obtenção de diferentes gamas de temperaturas de transformação,” masterThesis, Faculdade de Ciências e Tecnologia- Universidade Nova de Lisboa (2004).
- [2] A. dos S. Paula, “Tratamentos termomecânicos de ligas do sistema Ni-Ti,” doctoralThesis, Faculdade de Ciências e Tecnologia- Universidade Nova de Lisboa (2006).
- [3] G. Kauffman and I. Mayo, “The Metal With a Memory,” *Invention & Technology* **9**(2), 18–23 (1993).
- [4] W. J. Buehler, “NITINOL Re-Examination,” in *WOLAA LEAF Supplement VIII*(1), pp. 1–5 (2006).
- [5] G. B. Kauffman e I. Mayo, “The Story of Nitinol: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Applications,” *Chem. Educator* **2**(2), 1–21 (1997).
- [6] F. E. Wang, “NITINOL; A Metal-Alloy with Memory,” in *Bonding Theory for Metals and Alloys*, pp. 109–152, Elsevier, Amsterdam (2005).
- [7] R. K. Merton e E. G. Barber, *The travels and adventures of serendipity: a study in sociological semantics and the sociology of science*, Princeton University Press (2006).
- [8] A. B. Greninger e V. G. Mooradian, “Strain transformation in metastable beta copper-zinc and beta copper-tin alloys,” *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* **128**, 337–355 (1938).
- [9] G. V. Kurdjumov e L. G. Khandros, “First reports of the thermoelastic behaviour of the martensitic phase of Au-Cd alloys,” *Doklady Akademii Nauk SSSR* **66**, 211–213 (1949).
- [10] K. Otsuka e C. M. Wayman, *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press (1998).
- [11] Y. Murakami, T. Ohba, K. Morii, S. Aoki, e K. Otsuka, “Crystallography of stress-induced B2 – ζ ’2 (trigonal) martensitic transformation in Au-49.5 at.%Cd alloy,” *Acta Materialia* **55**(9), 3203–3211 (2007).
- [12] A. Ölander, “An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys,” *Journal of the American Chemical Society* **54**(10), 3819–3833 (1932).
- [13] M. Kozuma, Y. Murakami, T. Kawano, e K. Otsuka, “An isothermal martensitic transformation in a quenched Au-49.5at%Cd alloy,” *Scripta Materialia* **36**(2), 253–258 (1997).
- [14] J. Khalil Allafi, X. Ren, e G. Eggeler, “The mechanism of multistage martensitic transformations in aged Ni-rich NiTi shape memory alloys,” *Acta Materialia* **50**(4), 793–803 (2002).
- [15] S. A. Shabalovskaya, “Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol as an implant material,” *Biomed Mater Eng* **12**(1), 69–109 (2002).
- [16] K. Otsuka e X. Ren, “Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys,” *Progress in Materials Science* **50**(5), 511–678 (2005).
- [17] V. V. Stolyarov, E. A. Prokof’ev, S. D. Prokoshkin, S. B. Dobatkin, I. B. Trubitsyna, I. Y. Khmelevskaya, V. G. Pushin, e R. Z. Valiev, “Structural Features, Mechanical Properties, and the Shape-Memory Effect in TiNi Alloys Subjected to Equal-Channel Angular Pressing,” *The Physics of Metals and Metallography* **100**(6), 608–618 (2005).
- [18] A. S. Paula, K. K. Mahesh, C. M. L. Santos, F. M. Braz Fernandes, e C. S. C. Viana, “Mechanical Behaviour of Ausformed and Marformed Ti-Rich Ni-Ti Shape Memory Alloys,” *Materials Science Forum* **587-588**, 635–639 (2008).
- [19] D. Gunderov, A. Lukyanov, E. Prokofiev, A. Kilmametov, V. Pushin, e R. Valiev, “Mechanical properties and martensitic transformations in nanocrystalline Ti_{49.4}Ni_{50.6} alloy produced by high-pressure torsion,” *Materials Science and Engineering: A* **503**(1-2), 75–77 (2009).
- [20] V. G. Pushin, V. V. Stolyarov, R. Z. Valiev, T. C. Lowe, e Y. T. Zhu, “Nanostructured TiNi-based shape memory alloys processed by severe plastic deformation,” *Materials Science and Engineering: A* **410-411**, 386–389 (2005).
- [21] T. C. Lowe, “Outlook for Manufacturing Materials by Severe Plastic Deformation,” *MSF* **503-504**, 355–362 (2006).
- [22] Terence G. Langdon, “The impact of bulk nanostructured materials in modern research,” *Reviews on Advanced Materials Science* **25**(1), 11–15 (2010).
- [23] I. A. Guz, A. A. Rodger, A. N. Guz, e J. J. Rushchitsky, “Developing the mechanical models for nanomaterials,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **38**(4), 1234–1250 (2007).

- [24] “PAS 71: 2005 Vocabulary. Nanoparticles,” British Standards Institution (2005).
- [25] M. A. Meyers, A. Mishra, e D. J. Benson, “Mechanical properties of nanocrystalline materials,” *Progress in Materials Science* **51**(4), 427–556 (2006).
- [26] H. Gleiter, “Nanostructured materials: state of the art and perspectives,” *Nanostructured Materials* **6**(1-4), 3–14 (1995).
- [27] C. C. Koch, “Nanostructured Materials: An Overview,” in *Bulk Nanostructured Materials*, Y. T. Z. ao. Univ. Prof. Dr. Michael J. Zehetbauer, Ed., pp. 1–20 (2009).
- [28] C. Suryanarayana, “Nanocrystalline materials,” *International Materials Reviews* **40**(2), 41–64 (1995).
- [29] C. C. Koch, “Top-down Synthesis of Nanostructured Materials: Mechanical and Thermal Processing Methods,” *Reviews on Advanced Materials Science* **5**(2), 91–99 (2003).
- [30] T. G. Langdon, “The characteristics of grain refinement in materials processed by severe plastic deformation,” *Reviews on Advanced Materials Science* **13**(1), 6–14 (2006).
- [31] R. Z. Valiev e T. G. Langdon, “The Art and Science of Tailoring Materials by Nanostructuring for Advanced Properties Using SPD Techniques,” *Advanced Engineering Materials* **12**(8), 677–691 (2010).
- [32] R. Z. Valiev e I. V. Alexandrov, “Nanostructured materials from severe plastic deformation,” *Nanostructured Materials* **12**(1-4), 35–40 (1999).
- [33] Y. Zhu e T. Langdon, “The fundamentals of nanostructured materials processed by severe plastic deformation,” *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* **56**(10), 58–63 (2004).
- [34] R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev, e I. V. Alexandrov, “Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation,” *Progress in Materials Science* **45**(2), 103–189 (2000).
- [35] Maria Teresa Correia, *Defeitos Cristalinos*, 1.^a Edição, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa (1978).
- [36] H. V. Swygenhoven, “Matériaux nanostructurés,” in *Matériaux émergents* **19**, pp. 35–56, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne (2001).
- [37] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, e P. Combrade, *MÉTALLURGIE Du minerai au matériau*, 2. édition, Dunod, Paris (2002).
- [38] J. P. Baïlon e J. M. Dorlot, *Des matériaux*, 3. édition, Presses internationales Polytechnique, Montréal (2005).
- [39] T. Waitz, “Bulk nanostructured shape memory alloys,” *Ciência & Tecnologia dos Materiais* **20**(1-2), 25–29 (2008).
- [40] R. A. Masumura, P. M. Hazzledine, e C. S. Pande, “Yield stress of fine grained materials,” *Acta Materialia* **46**(13), 4527–4534 (1998).
- [41] C. S. Pande e K. P. Cooper, “Nanomechanics of Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials,” *Progress in Materials Science* **54**(6), 689–706 (2009).
- [42] M. T. Nogueira e F. M. B. Fernandes, “Ligas com Memória de Forma,” in *Materiais Dois Mil*, pp. 43–48, Instituto Superior Técnico (2003).
- [43] P. D. Portella, “Adolf Martens and his contributions to materials engineering,” Power Point, Bochum (2006).
- [44] O. U. Salman, A. Finel, R. Delville, e D. Schryvers, “The role of phase compatibility in martensite,” *Journal of Applied Physics* **111**(10), 103517 (2012).
- [45] “On the multiplication of dislocations during martensitic transformations in NiTi shape memory alloys.pdf.”
- [46] W. Tang, B. Sundman, R. Sandström, e C. Qiu, “New modelling of the B2 phase and its associated martensitic transformation in the Ti-Ni system,” *Acta Materialia* **47**(12), 3457–3468 (1999).
- [47] J. Ortín, “Thermodynamique de la transformation martensitique,” in *Tecnologie des alliages à mémoire de forme*, pp. 167–194, Hermès, Paris (1994).
- [48] J. Ma, I. Karaman, e R. D. Noebe, “High temperature shape memory alloys,” *International Materials Reviews* **55**(5), 257–315 (2010).
- [49] J. Zhang, X. Ren, K. Otsuka, e M. Asai, “Reversible change in transformation temperatures of a Ti-51at%Ni alloy associated with alternating aging,” *Scripta Materialia* **41**(10), 1109–1113 (1999).
- [50] J. Frenzel, J. A. Burow, E. J. Payton, S. Rezanka, e G. Eggeler, “Improvement of NiTi Shape Memory Actuator Performance Through Ultra - Fine Grained and Nanocrystalline Microstructures,” *Advanced Engineering Materials* **13**(4), 256–268 (2011).

- [51] J.-M. Lu, Q.-M. Hu, e R. Yang, "Composition-dependent elastic properties and electronic structures of off-stoichiometric TiNi from first-principles calculations," *Acta Materialia* **56**(17), 4913–4920 (2008).
- [52] M. Zarinejad e Y. Liu, "Dependence of Transformation Temperatures of NiTi-based Shape-Memory Alloys on the Number and Concentration of Valence Electrons," *Advanced Functional Materials* **18**(18), 2789–2794 (2008).
- [53] H. Tobushi, A. Ikai, S. Yamada, K. Tanaka, e C. Lexcelent, "Thermomechanical Properties of TiNi Shape Memory Alloy," *J. Phys. IV France* **06**(C1), C1–385–C1–393 (1996).
- [54] V. Brailovski, I. Y. Khmelevskaya, S. D. Prokoshkin, V. G. Pushin, E. P. Ryklina, e R. Z. Valiev, "Foundations of Heat and Thermomechanical Treatments and Their Effect on the Structure and Properties of Titanium Nickelide Based Alloys," *Physics of metals and metallography* **97**(S1), S3–S55 (2004).
- [55] T. Simon, A. Kröger, C. Somsen, A. Dlouhy, e G. Eggeler, "On the multiplication of dislocations during martensitic transformations in NiTi shape memory alloys," *Acta Materialia* **58**(5), 1850–1860 (2010).
- [56] T. Saburi, "Ti-Ni shape memory alloys," in *Shape Memory Materials*, pp. 49–96, Cambridge University Press (1998).
- [57] S. Miyazaki e K. Otsuka, "Deformation and transition behavior associated with the R -phase in Ti-Ni alloys," *Metallurgical and Materials Transactions A* **17**(1), 53–63 (1986).
- [58] A. S. Paula, K. K. Mahesh, e F. M. Braz Fernandes, "Stability in Phase Transformation After Multiple Steps of Marforming in Ti-Rich Ni-Ti Shape Memory Alloy," *Journal of Materials Engineering and Performance* **20**(4-5), 771–775 (2011).
- [59] T. Waitz, T. Antretter, F. D. Fischer, N. K. Simha, e H. P. Karnthaler, "Size effects on the martensitic phase transformation of NiTi nanograins," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **55**(2), 419–444 (2007).
- [60] E. A. Prokofiev, J. A. Burow, E. J. Payton, R. Zarnetta, J. Frenzel, D. V. Gunderov, R. Z. Valiev, e G. Eggeler, "Suppression of Ni₄Ti₃ Precipitation by Grain Size Refinement in Ni - Rich NiTi Shape Memory Alloys," *Advanced Engineering Materials* **12**(8), 747–753 (2010).
- [61] D. Hartl e D. Lagoudas, "Constitutive modeling and structural analysis considering simultaneous phase transformation and plastic yield in shape memory alloys," *Smart Materials and Structures* **18**(10) (2009).
- [62] S. De la Flor, C. Urbina, e F. Ferrando, "Constitutive model of shape memory alloys: Theoretical formulation and experimental validation," *Materials Science and Engineering: A* **427**(1-2), 112–122 (2006).
- [63] Y. Liu, A. Mahmud, F. Kursawe, e T.-H. Nam, "Effect of pseudoelastic cycling on the Clausius-Clapeyron relation for stress-induced martensitic transformation in NiTi," *Journal of Alloys and Compounds* **449**(1-2), 82–87 (2008).
- [64] T. Goryczka e H. Morawiec, "Structure studies of the R-phase using X-ray diffraction methods," *Journal of Alloys and Compounds* **367**(1-2), 137–141 (2004).
- [65] K. Otsuka e X. Ren, "Martensitic transformations in nonferrous shape memory alloys," *Materials Science and Engineering A* **273-275**, 89–105 (1999).
- [66] X. Zhang e H. Sehitoglu, "Crystallography of the B2 --> R --> B19' phase transformations in NiTi," *Materials Science and Engineering A* **374**(1-2), 292–302 (2004).
- [67] T. Waitz, V. Kazykhanov, e H. P. Karnthaler, "Martensitic phase transformations in nanocrystalline NiTi studied by TEM," *Acta Materialia* **52**(1), 137–147 (2004).
- [68] D. Chrobak e D. Stróz, "Two-stage R phase transformation in a cold-rolled and annealed Ti-50.6 at.%Ni alloy," *Scripta Materialia* **52**(8), 757–760 (2005).
- [69] B. Verlinden, "Severe plastic deformation of metals," *Metallurgija-Journal of Metallurgy* **11**(3), 165–182 (2005).
- [70] Y. Zhang, S. Jiang, L. Hu, e Y. Liang, "Deformation mechanism of NiTi shape memory alloy subjected to severe plastic deformation at low temperature," *Materials Science and Engineering: A* **559**(0), 607–614 (2013).
- [71] V. Demers, V. Brailovski, S. D. Prokoshkin, e K. E. Inaekyan, "Optimization of the cold rolling processing for continuous manufacturing of nanostructured Ti-Ni shape memory alloys," *Journal of Materials Processing Technology* **209**(6), 3096–3105 (2009).

- [72] H. Zhang, X. Li, e X. Zhang, "Grain-size-dependent martensitic transformation in bulk nanocrystalline TiNi under tensile deformation," *Journal of Alloys and Compounds* **544**(0), 19–23 (2012).
- [73] V. Pushin, R. Z. Valiev, Y. T. Zhu, S. D. Prokoshkin, D. V. Gunderov, e L. I. Yurchenko, "Effect of Equal Channel Angular Pressing and Repeated Rolling on Structure, Phase Transformations and Properties of TiNi Shape Memory Alloys," *MSF* **503-504**, 539–544 (2006).
- [74] B. Maass, J. Burow, J. Frenzel, e G. Eggeler, "On the influence of crystal defects on the functional stability of NiTi based shape memory alloys," in *ESOMAT 2009 - 8th European Symposium on Martensitic Transformations*, Prague, Czech Republic (2009).
- [75] D. Treppmann e E. Hornbogen, "On the Influence of Thermomechanical Treatments on Shape Memory Alloys," *Le Journal de Physique IV* **07**(C5), 10 pages (1997).
- [76] J. Olbricht, A. Yawny, J. L. Pelegrina, A. Dlouhy, e G. Eggeler, "On the Stress-Induced Formation of R-Phase in Ultra-Fine-Grained Ni-Rich NiTi Shape Memory Alloys," *Metallurgical and Materials Transactions A* **42**(9), 2556–2574 (2011).
- [77] Antera Valeriana de Seabra, *Metallurgia*, 1.^a ed., Laboratório de Engenharia Civil, Lisboa (1981).
- [78] S. Prokoshkin, I. Khmelevskaya, V. Brailovski, F. Trochu, S. Turenne, e V. Turlina, "Thermomechanical treatments and their influence on the microstructure and stress/strain diagrams of NiTi shape memory alloys," *Canadian Metallurgical Quarterly* **43**(1), 95–108 (2004).
- [79] O. D. Sherby e J. Wadsworth, "Ancient blacksmiths, the Iron Age, Damascus steels, and modern metallurgy," *Journal of Materials Processing Technology* **117**(3), 347–353 (2001).
- [80] J. Wadsworth e D. R. Lesuer, "Ancient and modern laminated composites -- from the Great Pyramid of Gizeh to Y2K," *Materials Characterization* **45**(4-5), 289–313 (2000).
- [81] J. T. Wang, "Historic Retrospection and Present Status of Severe Plastic Deformation in China," *MSF* **503-504**, 363–370 (2006).
- [82] M. Reibold, N. Patzke, A. Levin, W. Kochmann, I. Shakhverdova, P. Paufler, e D. Meyer, "Structure of several historic blades at nanoscale," *CRYSTAL RESEARCH AND TECHNOLOGY* **44**(10), 1139–1146 (2009).
- [83] C. M. Sinopoli, *The Political Economy of Craft Production: Crafting Empire in South India, c.1350–1650*, Cambridge University Press (2003).
- [84] M. Reibold, P. Paufler, A. A. Levin, W. Kochmann, N. Patzke, e D. C. Meyer, "Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre," *Nature* **444**(7117), 286 (2006).
- [85] É. Felder, "Procédés de mise en forme," in *Techniques de l'Ingénieur* **42348210**, pp. 1–6, Editions T.I. (2000).
- [86] P. Montmitonnet, "Hot and cold strip rolling processes," *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* **195**(48-49), 6604–6625 (2006).
- [87] Y. Saito, N. Tsuji, H. Utsunomiya, T. Sakai, e R. G. Hong, "Ultra-fine grained bulk aluminum produced by accumulative roll-bonding (ARB) process," *Scripta Materialia* **39**(9), 1221–1227 (1998).
- [88] M. Peterlechner, J. Bokeloh, G. Wilde, e T. Waitz, "Study of relaxation and crystallization kinetics of NiTi made amorphous by repeated cold rolling," *Acta Materialia* **58**, 6637–6648 (2010).
- [89] Y. Zhu, R. Z. Valiev, T. G. Langdon, N. Tsuji, e K. Lu, "Processing of nanostructured metals and alloys via plastic deformation," *MRS Bulletin* **35**(12), 977–981 (2010).
- [90] R. Valiev, "Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties," *Nat Mater* **3**(8), 511–516 (2004).
- [91] A. P. Zhilyaev e T. G. Langdon, "Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications," *Progress in Materials Science* **53**(6), 893–979 (2008).
- [92] V. Brailovski, S. Prokoshkin, K. Inaekyan, e V. Demers, "Functional properties of nanocrystalline, submicrocrystalline and polygonized Ti-Ni alloys processed by cold rolling and postdeformation annealing," in *ESOMAT 2009 - 8th European Symposium on Martensitic Transformations*, Prague, Czech Republic (2009).
- [93] T. Lowe e R. Valiev, "The use of severe plastic deformation techniques in grain refinement," *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* **56**(10), 64–68 (2004).
- [94] R. Valiev e T. Langdon, "Achieving Exceptional Grain Refinement through Severe Plastic Deformation: New Approaches for Improving the Processing Technology," *Metallurgical and Materials Transactions A* **42**(10), 2942–2951 (2011).

- [95] Y. Xun e F. A. Mohamed, "Refining efficiency and capability of top-down synthesis of nanocrystalline materials," *Materials Science and Engineering: A* **528**(16-17), 5446–5452 (2011).
- [96] F. M. B. Fernandes, K. K. Mahesh, R. J. C. Silva, C. Gurau, e G. Gurau, "XRD study of the transformation characteristics of severely plastic deformed Ni-Ti SMAs," *physica status solidi (c)* **7**(5), 1348–1350 (2010).
- [97] K. K. Mahesh, F. M. Braz Fernandes, R. J. C. Silva, e G. Gurau, "Phase transformation and structural study on the severely plastic deformed Ni-Ti alloys," *Physics Procedia* **10**(0), 22–27 (2010).
- [98] K. K. Mahesh, F. M. Braz Fernandes, e G. Gurau, "Phase Transformation in Ni-Ti Shape Memory and Superelastic Alloys Subjected to High Pressure Torsion," *Advanced Materials Research* **123-125**, 1007–1010 (2010).
- [99] K. Mahesh, F. Fernandes, e G. Gurau, "Stability of thermal-induced phase transformations in the severely deformed equiatomic Ni–Ti alloys," *Journal of Materials Science* **47**(16), 6005–6014 (2012).
- [100] V. M. Segal, "Equal channel angular extrusion: from macromechanics to structure formation," *Materials Science and Engineering A* **271**(1-2), 322–333 (1999).
- [101] R. Z. Valiev e T. G. Langdon, "Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement," *Progress in Materials Science* **51**(7), 881–981 (2006).
- [102] V. M. Segal, "Engineering and commercialization of equal channel angular extrusion (ECAE)," *Materials Science and Engineering: A* **386**(1-2), 269–276 (2004).
- [103] K. Nakashima, Z. Horita, M. Nemoto, e T. G. Langdon, "Influence of channel angle on the development of ultrafine grains in equal-channel angular pressing," *Acta Materialia* **46**(5), 1589–1599 (1998).
- [104] H. P. Stüwe, "Equivalent Strains in Severe Plastic Deformation," *Advanced Engineering Materials* **5**(5), 291–295 (2003).
- [105] G. M. Stoica, D. E. Fielden, R. McDaniels, Y. Liu, B. Huang, P. K. Liaw, C. Xu, e T. G. Langdon, "An analysis of the shear zone for metals deformed by equal-channel angular processing," *Materials Science and Engineering: A* **410-411**(0), 239–242 (2005).
- [106] F. Utyashev e G. Raab, "Effect of the deformation zone on the structure refinement in metals," *The Physics of Metals and Metallography* **104**(6), 582–594 (2007).
- [107] I. J. Beyerlein, S. Li, C. T. Necker, D. J. Alexander, e C. N. Tomé, "Non-uniform microstructure and texture evolution during equal channel angular extrusion," *Philosophical Magazine* **85**(13), 1359–1394 (2005).
- [108] I. Balasundar e T. Raghu, "Effect of friction model in numerical analysis of equal channel angular pressing process," *Materials & Design* **31**(1), 449–457 (2010).
- [109] E. Prokofiev, D. Gunderov, S. Prokoshkin, e R. Valiev, "Microstructure, mechanical and functional properties of NiTi alloys processed by ECAP technique," in *ESOMAT 2009 - 8th European Symposium on Martensitic Transformations*, Prague, Czech Republic (2009).
- [110] V. Brailovski, S. Prokoshkin, K. Inaekyan, e V. Demers, "Functional properties of nanocrystalline, submicrocrystalline and polygonized Ti–Ni alloys processed by cold rolling and post-deformation annealing," *Journal of Alloys and Compounds* **509**(5), 2066–2075 (2011).
- [111] M. H. Wu, "Fabrication of Nitinol Materials and Components," *Materials Science Forum* **394-395**, 285–292 (2002).
- [112] S. Robertson, X. Gong, e R. Ritchie, "Effect of product form and heat treatment on the crystallographic texture of austenitic Nitinol," *Journal of Materials Science* **41**(3), 621–630 (2006).
- [113] B. S. Altan, G. Purcek, e I. Miskioglu, "An upper-bound analysis for equal-channel angular extrusion," *Journal of Materials Processing Technology* **168**(1), 137–146 (2005).
- [114] S. Li, M. A. M. Bourke, I. J. Beyerlein, D. J. Alexander, e B. Clausen, "Finite element analysis of the plastic deformation zone and working load in equal channel angular extrusion," *Materials Science and Engineering: A* **382**(1-2), 217–236 (2004).
- [115] S. . Wu, H. . Lin, e C. . Chen, "A study on the machinability of a Ti49.6Ni50.4 shape memory alloy," *Materials Letters* **40**(1), 27–32 (1999).
- [116] H. C. Lin, K. M. Lin, e Y. C. Chen, "A study on the machining characteristics of TiNi shape memory alloys," *Journal of Materials Processing Technology* **105**(3), 327–332 (2000).

- [117] K. Weinert e V. Petzoldt, “Machining of NiTi based shape memory alloys,” *Materials Science and Engineering A* **378**(1-2), 180–184 (2004).
- [118] K. Weinert, V. Petzoldt, e D. Kötter, “Turning and Drilling of NiTi Shape Memory Alloys,” *CIRP Annals - Manufacturing Technology* **53**(1), 65–68 (2004).
- [119] D. Biermann, F. Kahleyss, E. Krebs, e T. Upmeier, “A Study on Micro-Machining Technology for the Machining of NiTi: Five-Axis Micro-Milling and Micro Deep-Hole Drilling,” *Journal of Materials Engineering and Performance* **20**(4), 745–751 (2011).
- [120] L. Smart e E. Moore, *Introduction à la chimie du solide*, Masson, Paris (1997).
- [121] F. S. Borges, *Elementos de Cristalografia*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1982).
- [122] J. P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod, Paris (1989).
- [123] J. Rodriguez-Carvajal, C. Giacovazzo, R. B. V. Dreele, P. Scardi, N. C. Popa, R. Allman, L. A. Solovyov, B. Hinrichsen, U. Schwarz, et al., *Powder Diffraction. Theory and Practice.*, R. E. Dinnebier and S. J. L. Billinge, Eds., RSC Publishing, Cambridge (2008).
- [124] N. Schell, A. King, F. Beckmann, H.-U. Ruhnau, R. Kirchhof, R. Kiehn, M. Mueller, e A. Schreyer, “The High Energy Materials Science Beamline (HEMS) at PETRA III,” in *Sri 2009: The 10th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation* **1234**, R. Garrett, I. Gentle, K. Nugent, and S. Wilkins, eds., pp. 391–394, Amer Inst Physics, Melville (2010).
- [125] “Overview accelerators” (1 June 2012).
- [126] A. Hammersley, “Fit2D” (10 June 2012).
- [127] I. V. Alexandrov e N. A. Enikeev, “X-ray analysis and computer simulation for grain size determination in nanostructured materials,” *Materials Science and Engineering A* **286**(1), 110–114 (2000).
- [128] “Operating Instructions - DSC 204 F1 Phoenix,” Netzsch-Gerätebau GmbH (2010).
- [129] W. Buck e S. Rudtsch, “Thermal Properties,” in *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*, H. Czichos, T. Saito, and L. Smith, Eds., pp. 399–429, Springer Berlin Heidelberg (2006).
- [130] T. W. Duerig e A. R. Pelton, “TiNi Shape Memory Alloys,” in *Materials Properties Handbook Titanium Alloys*, R. Boyer, G. Welsch, and E. W. Collings, Eds., p. 1035 - 1048, ASM International (1994).
- [131] R. Kocich, M. Kursá, I. Szurman, e A. Dlouhý, “The influence of imposed strain on the development of microstructure and transformation characteristics of Ni–Ti shape memory alloys,” *Journal of Alloys and Compounds* **509**(6), 2716–2722 (2011).
- [132] X. Zhang, B. Xia, J. Song, B. Chen, X. Tian, Y. Hao, e C. Xie, “Effects of equal channel angular extrusion and aging treatment on R phase transformation behaviors and Ti3Ni4 precipitates of Ni-rich TiNi alloys,” *Journal of Alloys and Compounds* **509**(21), 6296–6301 (2011).
- [133] K. Tsuchiya, M. Inuzuka, D. Tomus, A. Hosokawa, H. Nakayama, K. Morii, Y. Todaka, e M. Umemoto, “Martensitic transformation in nanostructured TiNi shape memory alloy formed via severe plastic deformation,” *Materials Science and Engineering: A* **438–440**, 643–648 (2006).
- [134] I. Karaman, A. V. Kulkarni, e Z. P. Luo, “Transformation behaviour and unusual twinning in a NiTi shape memory alloy ausformed using equal channel angular extrusion,” *Philosophical Magazine* **85**(16), 1729–1745 (2005).
- [135] I. Y. Khmelevskaya, S. D. Prokoshkin, I. B. Trubitsyna, M. N. Belousov, S. V. Dobatkin, E. V. Tatyagin, A. V. Korotitskiy, V. Brailovski, V. V. Stolyarov, et al., “Structure and properties of Ti-Ni-based alloys after equal-channel angular pressing and high-pressure torsion,” *Materials Science and Engineering: A* **481–482**, 119–122 (2008).
- [136] D. Chrobak e H. Morawiec, “Thermodynamic analysis of the martensitic transformation in plastically deformed NiTi alloy,” *Scripta Materialia* **44**(5), 725–730 (2001).
- [137] R. Srinivasan, B. Cherukuri, e P. K. Chaudhury, “Scaling up of Equal Channel Angular Pressing (ECAP) for the Production of Forging Stock,” *Materials Science Forum* **503–504**, 371–378 (2006).
- [138] J.-P. Mathieu, S. Suwas, A. Eberhardt, L. S. Tóth, e P. Moll, “A new design for equal channel angular extrusion,” *Journal of Materials Processing Technology* **173**(1), 29–33 (2006).
- [139] C. M. Craciunescu e F. M. Braz Fernandes, “Graded transitions in Ni-Ti shape memory alloys processed by severe plastic deformation,” *Functional Materials Letters* **05**(04), 1250049–1,4 (2012).